FACULTE DE PHARMACIE — UNIVERSITE DE STRASBOURG

Année scolaire 1939-1940 N° 249

ABSORPTION DANS L'ULTRA-VIOLET MOYEN DE LA PYRIDINE, DE LA QUINOLEINE ET DE L'ACIDE NICOTINIQUE

THESE

présentée et soutenue publiquement le
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

par

Noshy GHALY
Pharmacien

Examinateurs de la Thèse : **M. C. LAPP**, Professeur, Doyen délégué, Président
M^me^ BLANQUET, Professeur
M^me^ S. LALLEMAND, Agrégée
} Juges

IMPRIMERIES MONT-LOUIS
57, Rue Blatin, CLERMONT-FERRAND

1940

FACULTE DE PHARMACIE — UNIVERSITE DE STRASBOURG

Année scolaire 1939-1940 N° 249

ABSORPTION DANS L'ULTRA-VIOLET MOYEN DE LA PYRIDINE, DE LA QUINOLEINE ET DE L'ACIDE NICOTINIQUE

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 31 Mai 1940
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

par

Noshy GHALY
Pharmacien

Examinateurs de la Thèse : **M. C. LAPP**, Professeur, Doyen délégué, Président
Mme BLANQUET, Professeur
Mme S. LALLEMAND, Agrégée
} Juges

IMPRIMERIES MONT-LOUIS
57, Rue Blatin, CLERMONT-FERRAND
—
1940

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. A. SARTORY, *Doyen*, C. ✻, I. ❁, C. ❁
VOLMAR, *Assesseur*, I. ❁.
MARANDON, *Secrétaire*, ✻, ❁, ❁, ❁.

DOYEN HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ❁, ❁.

PROFESSEURS

MM.	A. SARTORY, C. ✻, I. ❁, C. ❁	Bactériologie.
	LAVIALLE, ✻, I. ❁, ❁ ...	Botanique.
	VOLMAR, I. ❁	Chimie organique.
	GUILLAUME, ✻, ❁, I. ❁ ❁	Pharmacie galénique.
	LAPP, I. ❁	Chimie analytique.
	CORDIER, ❁	Pharmacie chimique.
	R. SARTORY, ❁, ❁	Matière médicale.

MAITRE DE CONFERENCE

M. DUQUENOIS ..... Toxicologie.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ❁, ❁.

COURS COMPLEMENTAIRES

MM.	A. SARTORY	Hygiène.
	LAVIALLE	Hydrologie.
	VOLMAR	Chimie minérale.
	GUILLAUME	Zoologie.
	LAPP	Physique.
	EISEMANN	Législation et Déontologie.
	CORDIER	Chimie biologique.
	R. SARTORY	Cryptogamie.

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM.	COLLARD, ❁, I. ❁	Chimie pharmaceutique.
	Mme LALLEMAND, ❁	Chimie et Physique.
	MEYER, ❁	Bactériologie et Parasitologie
	JÆGER	Histoire naturelle.

A MON MAÎTRE ET PRÉSIDENT DE THÈSE,

MONSIEUR LE PROFESSEUR CH. LAPP

Doyen délégué de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg,
Professeur de Chimie Analytique et de Toxicologie

Ma profonde gratitude en témoignage de ma vive reconnaissance.

MADAME BLANQUET

Professeur de Physique
à l'Ecole de Médecine et de Pharmacie
de Clermont-Ferrand

Témoignage de vive reconnaissance.

A MES JUGES :

MADAME LALLEMAND

Chef de Travaux,
Chargée de cours de Cryptogamie,
Agrégée ès sciences naturelles

Hommage de profonde gratitude.

A MES PARENTS

Trop faible témoignage de ma profonde reconnaissance et de respectueux amour filial.

A ceux qui m'ont bien soutenu pendant mon séjour en France en faible gage de ma profonde affection.

A MA FAMILLE

A mes Amis et à tous mes Camarades français et égyptiens.

PREFACE

Avant même d'aborder notre sujet, qu'il nous soit permis de faire ici une courte digression. — Digression que les circonstances justifient plus qu'il n'est nécessaire.

En effet, nous avions envisagé avec plaisir la réalisation de notre travail dans les laboratoires de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg que deux années d'études nous ont rendus si familiers, où chaque salle, chaque couloir nous rappellent des heures de rude labeur mais aussi de bonne camaraderie, dans ce vieux et cher Strasbourg qu nous avons appris à aimer. Puisse l'avenir épargner l'un et l'autre !

Depuis, les événements ont tout bouleversé et ont effacé cette perspective d'un travail calme et fécond. La guerre... Un dernier répit nous a été accordé, et pourtant l'ambiance n'était plus la même !

La Faculté a été transférée à Clermont-Ferrand avec une petite partie de son matériel ; cependant les conditions dans lesquelles nous avons réalisé notre étude ont été presqu'aussi parfaites qu'elles l'eussent pû être car chacun a fait de son mieux.

La presque totalité de nos professeurs, la majorité de nos anciens camarades français ont été mobilisés.

Que ceux qui ont jadis dirigé avec tant de bienveillance nos études vers un résultat fructueux — en tête notre vénéré Doyen, M. A. SARTORY — trouvent ici non seulement des remerciements mais encore l'expression de notre immense admiration pour le courage avec lequel tous ont délaissé leur tâche pacifique pour devenir « là-bas » des guerriers de France, simples et durs.

Nos anciens camarades que nous avons connus étudiants joyeux et insouciants ont dû apprendre bien vite à être hommes ; être hommes dans les conditions les plus impitoyables que l'humanité ait créées ! Nous leur garderons un fidèle souvenir à la fois gai et grave.

Nous formons un ardent vœu que les uns et les autres retournent bientôt, dans la paix, là d'où nous avons dû partir en septembre pour ne plus revenir, hélas !

C'est à M. Ch. Lapp qu'est incombée la lourde tâche d'assumer à la fois les fonctions de Doyen, les siennes propres et de remplacer les professeurs aux armées. Par quel miracle de volonté, de travail incessant et infatigable, d'endurance il a réussi, nous l'ignorons. Il s'est oublié lui-même pour se consacrer mieux encore à ses étudiants, à sa Faculté, à notre Faculté. Ce qui aurait pû ne plus être qu'un nom, il l'a maintenue ce qu'elle était depuis toujours : une cellule vivante de travail. Aussi la dette que nous avons contractée envers lui est-elle d'autant plus grande : comment oublier en effet la bienveillance qu'il nous a toujours témoignée, la haute compétence avec laquelle il a dirigé nos études, l'attention sans cesse en éveil avec laquelle il a surveillé nos recherches. La reconnaissance profonde que nous lui gardons serait une trop faible compensation mais nous tâcherons de faire honneur dans l'avenir à notre professeur et à l'aide qu'il nous a toujours apportée.

Nous ne terminerons pas cette préface sans remercier M. Thomas, Directeur de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, de l'amabilité généreuse dont il a fait preuve en mettant à notre disposition les beaux laboratoires nécessaires à l'installation de nos appareils.

Nous tenons aussi à exprimer notre vive reconnaissance à Madame Blanquet et à Madame Lallemand qui ont bien voulu s'intéresser, à notre modeste étude et qui nous ont fait l'honneur de vouloir bien siéger dans notre jury de thèse.

INTRODUCTION

L'étude des spectres d'absorption de la lumière ultra-violette est relativement récente : ce n'est qu'à la fin du siècle dernier que MASCART, SORET, STOKES, GLADSTONE ont inauguré toute une série de recherches, recherches que poursuivent actuellement M^mes^ RAMART-LUCAS, BRUSTIER, VLÈS en France, VICTOR HENRI, ERRERA en Belgique, ainsi que des spécialistes en ce domaine, tels que BAILLY, STEWARD, HARLEY et LEWIS en Angleterre.

Ce ne sont pas les seuls; il y a donc profusion de mémoires portant sur l'absorption ultra-violette des substances organiques, ce qui, à notre regret, ne nous permet pas d'en envisager dans cet ouvrage ni la reproduction, ni même un résumé.

Pour les études générales, l'on se reportera aux traités spéciaux ; un chapitre, rédigé par M^me^ RAMART-LUCAS, dans le Tome II du Traité de Chimie Organique de GRIGNARD et l'importante bibliographie accompagnant cet article, méritent tout particulièrement notre attention.

Nous avons fait porter nos recherches sur la pyridine et les états d'ionisation de la pyridine. Les caractères chimiques et l'effet physiologique de ces alcaloïdes ont été bien étudiés déjà. Cependant le montage expérimental dont nous disposions nous permettant des mesures dans l'ultra-violet moyen de 300 à 200 mμ, nous avons étendu les mesures que les auteurs précédents avaient faites dans l'intervalle.

Les mesures de l'absorption ultra-violette ont été combinées avec des mesures de PH afin d'étudier les divers états d'ionisation de la molécule de pyridine.

Nous avons répété les mesures avec la quinoleïne, homologue supérieur de la pyridine, dans les mêmes conditions expérimentales.

Nous avons enfin étudié l'acide nicotinique qui est à la pyridine ce que l'acide benzoïque est au benzène afin de mettre en évidence l'influence des liaisons et de l'ionisation sur les vibrations de la molécule.

Ce travail est la suite de celui entrepris l'an dernier par notre compatriote Doss KIDWANY.

Notre étude se divise en six chapitres. Après avoir, dans le premier, expliqué nos mesures expérimentales en général, notre technique spectrographique, la mesure du PH, nous avons abordé dans le second chapitre la pyridine proprement dite : nous y avons exposé tout ce qui, jusqu'à présent, est connu de la pyridine. Ce n'est qu'au chapitre III que nous avons présenté notre étude spectrographique de la pyridine et les résultats obtenus.

Notre chapitre IV traite de divers autres alcaloïdes de moindre importance et de la nicotine qui a déjà été étudiée et dont nous nous sommes bornés à reproduire les résultats donnés.

Nous avons consacré à l'étude de la quinoleïne notre chapitre V. Enfin nous avons terminé nos diverses recherches par l'acide nicotinique au sixième chapitre.

CHAPITRE PREMIER

METHODES EXPERIMENTALES

Deux études interviennent simultanément dans notre travail : l'étude optique et l'étude de l'ionisation : nous décrirons la manière dont nous avons procédé dans chaque cas de façon détaillée. Nous signalons toutefois dès à présent que nous nous sommes servis d'un spectrographe pour l'ultra-violet dans l'étude optique et, pour l'étude de l'ionisation, d'un montage potentiométrique à électrode d'antimoine.

A) Technique spectrographique

Première Partie

Eléments de la recherche

1° *Appareil.*

Nous avons employé comme appareil un spectrographe à optique de quartz de Jobin et Yvon, type « Zélande » mis au point par le professeur Vlès qui a adapté à cet appareil un dispositif spectrophotométrique. En principe l'appareillage doit être porté par un banc d'optique pour le mettre à l'abri des trépidations et donner au montage une grande stabilité ; le tout serait à placer dans un local à température constante. Malheureusement, le transfert de l'appareil de Strasbourg à Clermont-Ferrand ne nous a pas permis de l'installer à nouveau dans ces mêmes conditions.

L'appareil est constitué par une boîte métallique allongée, à l'intérieur de laquelle sont placés tous les organes : lentille de projection, miroirs, prisme fixés très solidement dans des montures réglables. L'étanchéité parfaite de la boîte permet d'éviter l'emploi d'une chambre noire. La seule partie directement accessible est une fente réglable au moyen d'un tambour tournant et située à l'avant du spectrographe. La lentille de projection donnant sur la fente l'image de la source, est placée au bout d'un bras d'environ 50 centimètres de longueur. La cuve d'absorption est placée sur une monture réglable au milieu de ce bras et se trouve sur la trajectoire du faisceau lumineux incident.

Le porte-châssis permettant l'insertion du châssis métallique qui contiendra une plaque photographique 9/24, se trouve à l'extrémité opposée de la boîte. Ce porte-châssis peut se déplacer latéralement dans une glissière ; pour faciliter la juxtaposition exacte de petites bandes photographiques sur la même plaque (principe du dispositif spectrophotométrique) on fera glisser le châssis en l'appuyant sur des chevilles que l'on déplace dans une succession de trous convenablement disposés le long du porte-châssis.

Le dispositif optique du spectrographe a été décrit par Jobin et Yvon. Nous ne donnerons qu'un résumé des caractères essentiels de ce dispositif.

Après avoir traversé la fente, le faisceau lumineux passe dans un objectif divergent et devient un faisceau parallèle. Il traverse alors un dispositif spectrophotométrique qui permet de laisser passer de ce faisceau une tranche qui va s'élargissant ; puis le faisceau parallèle est concentré au moyen de miroirs sur un prisme de Cornu en quartz de 5/5 cm. environ ; enfin il traverse un objectif donnant un spectre sur la plaque photographique. Une échelle escamotable, placée devant le châssis et graduée de 700 à 210 $m\mu$; permet d'imprimer sur la plaque la longueur d'onde de la lumière. Cette échelle se place dans le sens de la longueur et au bord de la plaque.

Nous avons déjà parlé du dispositif de déplacement latéral de la plaque, grâce auquel il sera possible de placer 28 poses différentes sur une même plaque, ces poses étant juxtaposées deux à deux.

La partie réservée à l'ultra-violet a environ 15 cm. de longueur sur un spectre total de 20 cm. de longueur. Pour repérer une longueur d'onde, on déplace horizontalement la plaque devant un repère placé verticalement ;

la comparaison des spectres photographiés deux à deux se fait aisément au moyen du « négatoscope » : une plaque de verre dépolie éclairée uniformément et qui permet d'observer les noirs relatifs des spectres juxtaposés. Nous avons utilisé la fente du spectrographe à l'ouverture de 15/100 mm. pour les temps de pose de l'ordre de grandeur de 3 secondes.

Devant la fente qui est horizontale, on peut faire coulisser verticalement un écran percé de deux ouvertures distantes l'une de l'autre sur la verticale et permettant l'obtention d'une première photographie avec la solution en expérience dans le déplacement latéral de la plaque pas à pas, puis juxtaposées à ces 14 premiers spectres, les 14 photographies que l'on obtient avec le solvant seul.

Il est donc facile de repérer les longueurs d'onde puisque chaque cliché porte l'échelle des longueurs, imprimée automatiquement. Pour mettre à profit utilement cet avantage, il est cependant indispensable de s'assurer que cette échelle est correcte. Ce réglage se fait une fois pour toutes. On commence par projeter la lumière produite par une lampe à vapeur de mercure à travers le spectrographe. Le spectre des raies fines donné par cette lampe permet de contrôler l'exactitude de l'échelle ; un dispositif convenable prévu dans l'appareil permet aisément le réglage ; à cet effet on place un prisme en quartz à réflexion totale, escamotable, à l'extrémité du bras ; il renvoie dans l'appareil la lumière de la lampe sans qu'il soit nécessaire de déplacer le tube à hydrogène dont le réglage est très délicat.

2° *Source de lumière.*

Les sources de lumière utilisées vers 1925 encore étaient des étincelles jaillissant entre des électrodes métalliques : fer, plomb, cadmium, aluminium. Ces spectres d'étincelles condensées sont formés de raies ultra-violettes ; la technique de ces étincelles demandait des réglages constants et délicats. Le dispositif à hydrogène de Challonge et Lambrey (modèle Dunoyer, S.C.A.D.) donnant un spectre continu de lumière ultra-violette a grandement facilité le travail. Il s'agit d'un gros tube de Geissler installé dans le sens horizontal : on observe dans la direction de l'étranglement du tube ; la lumière traverse une lame de quartz avant de sortir dans l'air.

Un transformateur d'environ 400 watts permet d'élever la tension de 130 volts à 2.000 volts qui est la tension nor-

male d'alimentation du tube. Naturellement il se produit rapidement une certaine élévation de température lors de la mise en marche de l'appareil ; cette chaleur suffirait pour détériorer très vite le tube en verre. Il a donc fallu maintenir celui-ci à la température ordinaire.

A cet effet, on a installé un système de réfrigération analogue au réfrigérant de Liebig à eau courante. Avant de commencer les mesures, il est indispensable de faire passer le courant d'eau afin que le tube puisse prendre une température constante.

Le tube de CHALLENGE et LAMBREY est aussi pratique que les mesures en ultra-violet que la lampe blanche ordinaire pour les mesures dans le visible.

3° *Cuves.*

Nous avons employé des cuves à face parallèle à épaisseur fixe, constituées par une plaque de verre découpée en forme de U, épaisses de 1 cm. Sur l'évidement de cette plaque nous avons appliqué deux lames de quartz, épaisses de 2 mm., bien travaillées et exemptes de biréfringence. Le tout est fixé sur un support muni de repères, ce qui permet de replacer la cuve exactement dans la même position au cours des expériences successives. Quoiqu'il y ait des cuves de l'épaisseur de 1/2, 1, 2, et 10 cm., nous nous sommes servis surtout de celles de 1 cm. et nous avons fait varier les concentrations dans de larges limites. Le volume utile de la cuve est petit. Il est aisé de travailler avec 5 cc. de solution.

4° *Solutions.*

Nous avons employé uniquement des solutions aqueuses. Il est en effet très heureux que l'eau — solvant ionisant — soit tout à fait transparente dans l'ultra-violet. Nous avons fait nos solutions à l'aide de l'eau distillée ordinaire du laboratoire. Une eau plus pure eût été inutile car le spectre de comparaison était toujours obtenu avec la même eau distillée ; en outre les solutions étaient ajustées à des PH divers par addition de HCl et de NaOH dilués.

Comme nous venons de le dire dans le paragraphe précédent, nous avons fait varier la concentration de ces solutions dans de très larges limites, selon que le domaine de longueur d'ondes étudié était dans l'ultra-violet proche ou lointain. Dans les mêmes circonstances il était nécessaire de jouer sur la concentration pour faire apparaître

nettement des bandes d'absorption très fines ou peu intenses, ce qui était notre but, c'est-à-dire *l'étude de la structure fine des bandes d'absorption.*

Les courbes d'absorption que l'on verra au cours de cette étude ont été obtenues avec les concentrations suivantes : M/10.000, M/20.000, M/100.000 ; pour des substances peu absorbantes nous avons utilisé les concentrations M/1.500, M/5.000 et M/10.000.

5° *Obturateur.*

Pour nos études nous avons fait usage d'un obturateur à long temps de pose. Ce dispositif, construit entièrement par M. Lapp, comporte essentiellement une roue munie d'un engrenage tournant avec une vitesse constante. Pour cela nous nous sommes servis d'un petit moteur électrique fonctionnant d'après la fréquence du courant alternatif. Comme cette fréquence est une grandeur remarquablement constante, il s'ensuit que la vitesse de rotation du moteur ne varie pas. Un engrenage fait tourner un axe muni d'une vis sur laquelle peut se déplacer un écrou, le pas de la vis est de 7,3 mm. ; l'écrou entraîne dans son mouvement un écran qui se dresse verticalement et qui est percé d'une ouverture rectangulaire. Dans notre obturateur, le moteur fait 1,7 tours par seconde, tandis que l'écrou se déplace dans le même temps de 1,25 cm. L'orifice de cet écran est placé au voisinage de la région la plus étroite du faisceau lumineux. La tâche obtenue sur l'écran dans l'obturation du faisceau est de 6 mm. de diamètre ; cependant comme l'obturateur intercepte et rétablit ce faisceau d'une manière identique, la quantité de lumière qui frappera finalement un point de la plaque photographique est indépendante de la vitesse de déplacement de l'écran et des diminutions du faisceau lumineux. Cet obturateur fonctionne régulièrement, silencieusement et nous a donné pleine satisfaction.

6° *Développement.*

Les clichés spectrophotométriques doivent être développés très à fond. A cet effet nous avons employé un révélateur à l'hydroquinone-métol additionné d'une petite quantité de bromure de potassium. Dans ces conditions, on obtient un cliché qui se développe lentement et qui donne après fixage les contrastes les plus durs. Ainsi nous avons obtenu un maximum de sensibilité pour pouvoir apprécier soit une grande différence entre les noirs photographiques, soit l'identité de leur valeur.

7° *Préparation des solutions.*

En vue de l'obtention de clichés qui représentent fidèlement l'absorption ultra-violette, il faut procéder avec une propreté méticuleuse. Avant chaque dissolution d'une nouvelle substance, toute la verrerie (cuves à face de quartz, flacons jaugés, etc...) est lavée au mélange sulfo-chromique, puis soigneusement rincée à l'eau ordinaire puis à l'eau distillée. Il faut éviter même la souillure causée par la trace d'un doigt sur les surfaces de la cuve, car celle-ci ferait obstacle au passage de la lumière ultra-violette. Les bouchons de liège sont aussi très soigneusement lavés avant la préparation d'une solution nouvelle.

Deuxième Partie

Eléments du résultat

1° *Calcul des coefficients.*

Pour le calcul des coefficients d'absorption nous appliquerons les lois de Beer-Lambert et nous suivrons la technique spectrophotométrique indiquée par Victor Henri, en tenant compte des perfectionnements qui y ont été apportés par F. Vliès.

La loi classique de Beer-Lambert s'exprime par la relation suivante :

Soit I l'intensité d'un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ (dans le vide) tombant sur un corps dont l'épaisseur est égale à 1 cm. ;

Soit I l'intensité du rayon à la sortie ;

Nous aurons :

$$I = Io\ 10^{-Kcl.}$$

Où c est la concentration en grammes par litre de solution et l l'épaisseur en centimètres.

On peut écrire aussi :

$$I = Io\ 10^{-Ecl.}$$

Ici c est la concentration moléculaire, c'est-à-dire le nombre de molécule-grammes par litre de solution et ε est le coefficient d'extinction moléculaire.

Pour l'étude détaillée de la pyridine, nous avons utilisé le coefficient K, dans d'autres courbes d'absorption nous utiliserons log ε pour pouvoir représenter facilement les variations de ε qui sont très considérables. En abscisse

nous porterons donc la largeur d'onde de la lumière incidente en mu et en ordonnée soit le coefficient d'extinction K, soit le logarithme du coefficient d'extinction moléculaire ε.

2° *Obtention des clichés.*

Lorsque nous avons placé sur le trajet du faisceau lumineux la petite cuve de quartz, nous avons obtenu des photographies successives de deux espèces : la cuve remplie du solvant seul a produit les photographies donnant les spectres-étalon, tandis que les photographies obtenues à travers la solution donnent les spectres d'absorption.

Nous avons donné à l'ouverture du dispositif spectrophotométrique des grandeurs successives dans le rapport de colog. I/Io. On peut écrire en effet :

$$\text{Colog.} \frac{I}{Io} = Kcl.$$

D'après Vlès, nous avons employé les échelles suivantes du dispositif spectrophotométrique :

Division de la règle en cm.	Ouverture pour :		Colog. 1/10
	le solvant	la solution	
0,0	2,70	27	1,00
0,5	3,27	26	0,90
1,0	3,96	25	0,80
1,5	4,69	23,5	0,70
2,0	5,52	22	0,60
2,5	6,48	20,5	0,50
3,0	7,00	19,75	0,45
3,5	7,56	19	0,40
4,0	8,15	18,25	0,35
4,5	8,77	17,5	0,30
5,0	9,42	16,75	0,25
5,5	10,10	16	0,20
6,0	10,80	15,25	0,15
6,5	11,50	14,50	0,10
7,0	impression de l'échelle des λ		

Considérons en effet le faisceau lumineux traversant un diaphragme rectangulaire dont 2 joues sont fixes et 2 autres mobiles. La surface libre de ce diaphragme est proportionnelle à l'écartement L des joues mobiles. Quand

le flux lumineux a traversé la substance absorbante, son intensité initiale Io est devenue I. Le flux lumineux qui tombe sur la plaque est donc proportionnel au produit IS_s. Le noir photographique obtenu sur la plaque sera également proportionnel à ce produit $i_s = AIS_s$.

La seconde photographie se fait à côté de la première mais sans interposition de la cuve absorbante. Le faisceau lumineux à intensité I_o traverse le diaphragme dont la surface est S_e. Le noir photographique résultant est proportionnel au produit $I_o S_e$, soit

$$i_e = A\ I_o\ S_e$$

En comparant les photographies deux à deux, on cherche sur quelle longueur d'onde les noirs photographiques ont une intensité pareille. On a donc :

$$I\ S_s = I_o\ S_e$$

Comme les surfaces libres du diaphragme sont proportionnelles à la distance qui sépare les joues mobiles, nous écrirons

$$\frac{I}{I_o} = \frac{S_e}{S_s} = \frac{I_e}{I_s} = \text{Colog}\ \frac{I}{I_o} = \text{Colog}\ \frac{I_e}{I_s}$$

Le négatoscope ensuite nous indiquera en quel endroit de la plaque se produit l'égalité des noirs photographiques des deux bandes photographiques juxtaposées.

La grandeur correspondante à Colog. $\frac{I_e}{I_s}$ entre alors immédiatement dans l'expression de Beer-Lambert sur le calcul de K et de log ε.

B) Mesure du PH

Pour étudier une molécule active sur la lumière ultraviolette, il est nécessaire de considérer les variations de la courbe d'absorption en fonction du PH des solutions. Comme l'ont fait Vlès et Ruppol pour la cocaïne, Vlès et Gex pour le phénol, Kidwany pour la benzoylecgonine, etc., nous avons effectué les mesures de l'absorption ultraviolette pour diverses solutions de pyridine, quinoleïne, acide nicotinique, portées à des PH convenablement choisis.

1° *Mesure du PH.*

Pour mesurer ces PH, nous avons utilisé un dispositif potentiométrique à électrode d'antimoine. L'électrode d'antimoine, employé simultanément avec l'électrode normale à KCl, donne une force électromotrice qui, en principe, ne dépend que du PH de la solution dans laquelle trempe l'électrode d'antimoine. Pourtant des forces électromotrices parasites peuvent se produire, tout particulièrement lors du contact antimoine-cuivre. Il y a donc lieu de prendre certaines précautions nécessaires pour éviter ces causes d'erreurs ; l'utilisation du dispositif Vlès-Vellinger dans lequel deux piles Ab - KCl sont mises en opposition, est tout indiqué. Au bout de trois minutes la force électromotrice que l'on mesure avec un potentiomètre, s'établit (la brièveté du temps d'équilibre est un grand avantage de l'électrode d'antimoine). Nous avons étalonné chaque fois le montage au moyen de solutions tampons, selon la technique de Gex.

Composition de ces solutions (Ex. : tampon de Michaelis ; tampons de Sörensen) :

a) Solution de HCl N/10

b) NaOH N 50 cc. / CH^3COOH N 100 cc. / H^2O 500 cc. — PH = 4,62

c) Acide borique M/5 90 cc. / Borate de soude M/20 10 cc. — PH = 7,41

d) Acide borique N/50 20 cc. / Borate de soude N/20 80 cc. — PH = 8,63

e) CO^3Na^2, 10 H^2O M/20 — PH = 11,14

2° *Graphique.*

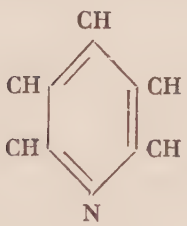
Pour construire en graphique la droite de référence, on mesure la force électromotrice de la pile avec chacune des solutions-tampon précitées. Sur le graphique nous portons en ordonnée les PH de ces solutions mesurées au préalable avec l'électrode d'hydrogène et en abscisse les millivolts ainsi mesurés avec les trois solutions de référence. Les quatre points obtenus donnent une droite dont l'inclinaison doit rester constante. Cependant on peut observer d'un jour à l'autre un faible déplacement latéral de cette droite, dû à l'existence d'une petite force électromotrice parasite et dépendant de circonstances diverses (température du local, légère oxydation d'une électrode,

etc...). Elle ne sera pas gênante si elle reste constante pendant toute la durée des mesures. Nous nous sommes arrangés pour faire les mesures en série, immédiatement après l'étalonnage des cellules d'opposition. L'erreur commise dans la mesure de ces forces électromotrices est de l'ordre du millivolt. La somme des erreurs commises dans l'étalonnage pouvant être de 3 millivolts au maximum, il en résulte sur les valeurs de PH une erreur absolue voisine de 0,05.

CHAPITRE II

LA PYRIDINE

$C_5 H_5 N = M : 79$



Pk : 8,90

A) Généralités

La pyridine est un liquide incolore, non visqueux, à odeur forte et caractéristique, d'une saveur brûlante. Son poids spécifique est d'après LADENBURG 1,0033, d'après RICHARD 0,9802. Son point d'ébullition est à 116°,5 pour 760 mmB. Elle absorbe la lumière. En brûlant, la pyridine donne une flamme brillante avec dégagement de suie.

Ce liquide est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme en toutes proportions. La solution aqueuse a une réaction fortement alcaline; par contre, les solutions dans de l'alcool anhydre et dans le chloroforme sont à réaction neutre.

Tout comme l'ammoniaque, la pyridine a la propriété de précipiter de leur solution saline de nombreux métaux, en particulier le zinc, le fer et l'aluminium. Elle précipite également le cuivre mais le dépôt se dissout dans l'excès de base en donnant un liquide d'une belle couleur bleue.

Combiné avec de l'eau, la pyridine forme un hydrate dont la pointe d'ébullition est située entre 92 et 93° :

$$C_5 H_5 N + 3 H^2 O$$

Le poids spécifique de cet hydrate est de 1,0219.

Cependant la pyridine ne précipite ni les sels de magnésie, ni le nitrate d'argent.

Une propriété caractéristique de cet alcaloïde est la facilité avec laquelle il forme des sels doubles.

Sous l'action de l'acide iodhydrique concentré, il se produit à 300° de l'ammoniaque et du pentame normal:

$$C_5 H_5 N + 5 H^2 = NH^3 + C_5 H^{12}$$

En solution alcoolique, elle se transforme par l'action de la soude en pipéridine :

$$C_5 H_5 N + 3 H^2 = C_5 H_{100} NH$$

Des oxydants tels que l'acide chromique et l'acide nitrique n'ont aucune action sur la pyridine. Combiné avec l'acide sulfurique — mais seulement à 220° — il y a formation de sulfate de pyridine.

Cette base est la substance fondamentale d'un grand nombre d'alcaloïdes dont la plupart donnent de la pyridine par décomposition pyrogénée (distillation sèche). Il est probable que la présence de la pyridine dans la fumée de tabac, dans le café grillé (0,02 — 0,04 % : Bertrand et Weissweller) et dans les produits de distillation de la houille soit due à un processus analogue. Par contre la présence de la pyridine dans l'huile d'os de Dippel doit être attribuée à une production secondaire à partir de combinaisons aliphatiques — telle que la lysine — qui, dans les conditions de la distillation, se condenserait d'abord en pipéridine et se transforme ensuite en pyridine par oxydation. Si on hydolyse la caséïne en présence de méthylal, c'est-à-dire en présence d'une substance pouvant donner naissance à la formaldéhyde par dédoublement, le produit d'hydrolyse distillé avec de la chaux donne un mélange d'où l'on peut isoler de la pyridine à côté de diméthylpyridine, d'isoquinoleïne et d'autres bases tertiaires (Pictet et Chou).

La pyridine fournit en outre de nombreux produits de substitution.

B) Aperçu historique

C'est en 1851 qu'Anderson découvrit pour la première fois de la pyridine dans l'huile animale de Dippel, ensemble avec ses bases homologues. Plus tard Greville-Williams démontra sa présence dans les produits goudronneux de distillation des ardoises bitumineuses du Dorsetshire et dans le goudron de houille. Church et Owen en ont extrait, avec ses homologues, du goudron de distillation de la tourbe irlandaise. Williams en trouva en petite quantité dans les produits de distillation de la cinchonine par la chaux, qui se compose essentiellement de bases dérivées de la quinoleïne. Enfin il existe des traces de pyridine, comme dit, dans la fumée de tabac et d'après Monari et Socchianti, dans les produits de la torréfaction du café.

La première pyridine synthétique fut obtenue en distillant à sec les sels de l'acide nicotinique avec de la chaux :

$$C_5 H_4 N.COOH = CO_2 + C_5 H_5 N$$

Ensuite par distillation sèche du sel de calcium de l'acide cinchoméronique :

$$C_5 H_3 N (COOH)_2 = 2\,CO_2 + C_5 H_5 N$$

Cahours et Etard décelèrent en 1880 de la pyridine parmi les produits de distillation sèche de la nicotine. Kunz-Krause en extrait de l'émétine amorphe.

La pyridine peut naître encore de la réaction suivante, indiquée par Ramsey : un mélange d'acétylène et d'acide cyanhydrique se combine pendant leur passage à travers un tuyau chauffé au rouge pour donner de la pyridine ; la réaction se fait probablement de la manière suivante :

$$\begin{array}{ccccc} CH & & HC & & CH \\ \| & + & \| & + & \| \\ CH & & N & & CH \end{array} \quad = \quad \begin{array}{ccccc} HC & - & CH & - & CH \\ \| & & | & & \| \\ HC & - & N & - & CH \end{array}$$

Pourtant Lubavine ne put obtenir de la pyridine par ce procédé, tandis qu'Oechsner de Koninck obtient un corps basique mais il ne put identifier ce corps comme étant de la pyridine.

C) Propriétés pharmacodynamiques

La pyridine détermine chez la grenouille une paralysie centrale avec abaissement de l'excitabilité des nerfs moteurs. La dose de 0 gr. 01 est seulement narcotique mais les doses de 0 gr. 02 à 0 gr. 04 sont mortelles; au bout de 15 minutes, il se produit de la paralysie et au bout d'une

à deux heures on constate l'arrêt du cœur (BRUNT et TUNNICLIFFE). Une solution à 0,2 % ne diminue pas l'excitabilité des muscles isolés de grenouille, tandis qu'une solution à 5 % détermine une anesthésie complète de la peau chez la grenouille.

Les animaux à sang chaud réagissent très peu à la pyridine. Par exemple des chiens supportent pendant des semaines la dose de 1 gramme par jour, sans qu'on puisse observer de phénomène toxique. Chez l'homme le tableau de l'intoxication rappelle en général celui d'une anesthésie progressive: fatigue, relâchement musculaire, vertige, vomissements, céphalée, syncope, tremblements musculaires; mais ces derniers symptômes sont rarement graves. Dans une expérience sur lui-même DISTLER a constaté que la dose de 2 grammes était sans action. (DISTLER).

D) Transformation de la pyridine dans l'organisme

Le problème de la transformation des alcaloïdes entre dans le domaine de la pharmacologie et de la chimie physiologique. Cependant la connaissance exacte des métamorphoses ou altérations que subissent les alcaloïdes lors de leur passage à travers l'organisme humain, ou animal est de la plus haute importance aussi bien pour la pharmacodynamie, que pour l'expertise médico-légale. C'est un vaste champ d'action qui s'ouvre encore aux recherches. A cet effet, il faudrait étudier les divers groupes d'alcaloïdes d'après une classification rationnelle et peut-être aboutirait-on à quelques règles générales. Une étude pareille nous semble digne du plus haut intérêt et nous regrettons infiniment de ne pouvoir nous y consacrer pour le moment.

La pyridine ne se combine pas dans l'organisme avec de l'acide glycuronique, ni avec l'acide sulfurique et ne s'oxyde pas. Par contre elle prend un groupe méthyle et se retrouve sous forme d'hydrate de méthylpyridilammonium dans l'urine:

$$C_5 H^5 N. CH_3. OH$$

D'après le principe général, que l'hydratation de combinaisons hétérocycliques augmente l'effet pharmacologique de façon considérable, on peut constater que la pyridine, peu toxique, devient un poison bien plus actif lorsqu'elle est transformée en pipéridine qui agit de diverses manières (augmentation de la tension artérielle, etc...).

La pyridine et le pyrrol se transforment en méthylpyridine dans l'organisme des animaux à sang chaud et à sang froid. Toutefois la pépiridine n'est pas méthylée.

E) Propriétés biochimiques

Le pouvoir antimicrobien de la pyridine est minime ; ses solutions doivent être au taux de 1 % pour être capables d'arrêter la croissance du Bactérium prodigiosum (Distler). La croissance des mycodernes et des moisissures qui ont poussé sur un milieu exempt d'azote mais contenant des sels inorganiques et du sucre inverti, est accélérée par l'addition de pyridine, ainsi que par la coniïne et par la pipéridine (Ehrlich).

La pyridine en application sur la peau provoquerait l'apparition de lésions cancéreuses, par une action analogue à celle du goudron (Freud et Kaminer).

CHAPITRE III

ETUDE SPECTROGRAPHIQUE DE LA PYRIDINE

Nous n'étions pas le premier à étudier cet alcaloïde mais il nous est permis d'affirmer que nous avons étudié pour la première fois la pyridine dans une solution aqueuse de façon détaillée et avons pu démontrer l'influence du PH sur les déplacements des bandes d'absorption des rayons ultra-violets. Nos études nous ont fait constater que la pyridine est très absorbante pour ces rayons.

En somme l'absorption des rayons ultra-violets par la pyridine dépend non seulement de la concentration de la solution mais aussi des différentes valeurs du PH. Or le PH lui-même dépend de la concentration car la solution aqueuse de pyridine est nettement alcaline (PH 8,1).

Nous avons donc commencé par étudier les différentes concentrations et nous avons pu constater que la concentration M/5.000 est celle qui nous donne le plus grand nombre de bandes d'absorption.

Le temps dont nous disposions ne nous ayant pas permis de voir en détail chaque concentration avec ses PH différents, nous avons choisi la plus intéressante comme point de départ et nous avons soumis à un examen approfondi la pyridine dans sa concentration de M/5.000 dont nous reproduirons d'ailleurs les courbes d'absorption.

A) Etude de l'influence de la concentration sur l'absorption

Dans cette étude préliminaire nous avons pris la pyridine dans plusieurs concentrations M/20.000, M/10.000, M/5.000 et M/2.500; ceci nous a permis de constater que la concentration joue un très grand rôle dans l'absorption ultra-violette. Dans la plupart des cas, afin de bien voir les bandes d'absorption, nous serons obligés de diluer ou

concentrer la solution de façon ou d'autre selon le cas; ce n'est qu'ainsi qu'il nous sera possible d'obtenir le plus grand nombre de bandes d'absorption.

Pour les concentrations précitées, leur absorption des rayons ultra-violets correspond aux chiffres relatés dans nos tableaux I, II, III, IV. Ainsi ni en M/20.000 ni en M/2.500, nous n'avons remarqué la présence de petites bandes ; par contre en M/5.000 nous avons signalé l'apparition de trois étroites petites bandes d'absorption se trouvant à 269, 262 et 254 mμ; nous avons pu constater une large zone de transparence à 252 et 230, ainsi qu'une zone de transparence totale à 276 mμ. Dans la concentration M/10.000 nous avons vu apparaître également des petites bandes mais elles ne sont pas assez nettes et claires pour être lisibles.

D'après nos résultats, la concentration M/5.000 est nettement la meilleure, c'est-à-dire celle qui donne le plus grand nombre de bandes d'absorption.

Dans les Tables Annuelles de Constantes et Données Numériques, Tome VII, H. Fischer expose une étude de la pyridine dans l'héxane. Il signale que sa courbe monte à 345 λ mμ jusqu'à log. ε 2,25 environ ; puis elle accuse la présence de cinq étroites petites bandes placées entre 345 et 370 ; enfin elle se termine à 505 λ mμ.

Dans la même édition, Tome VIII, 2e partie, Hünecke traite de la pyridine dans une solution d'eau 0,001 mol. Il signale simplement une courbe d'absorption qui se trouve entre 375 et 430 λ mμ ; cependant de sa courbe ressort l'absence totale de petites bandes dans cette région.

Notre travail sur les différentes concentrations nous a permis d'établir que la zone d'absorption ultra-violette se trouve entre 220 et 275 λ mμ. Nous signalons toutefois la présence de cinq petites bandes qui se placent successivement entre 256 et 274 λ mμ ; la position de ces cinq bandes est très caractéristique pour la pyridine.

A la suite du résultat indiqué ci-dessus, nous estimons utile d'indiquer le spectre d'absorption de benzène et de l'aniline, afin de mieux nous rendre compte de la différence entre ces trois spectres d'absorption.

Nous remarquerons en effet que si l'aniline diffère du benzène par la substitution du NH à un hydrogène du noyau, elle acquiert par là une fonction basique extérieure au noyau. Dans la pyridine au contraire, l'azote remplace un CH dans le noyau lui-même. Il est intéressant de voir comment les bandes d'absorption, c'est-à-dire les vibrations dans le noyau, sont modifiées.

Le benzène possède un spectre d'absorption ultra-violet très bien étudié et très riche, constitué essentiellement par deux séries de bandes: trois bandes dans un groupe situé entre 200 et 210 λ mμ, huit bandes dans un second groupe entre 240 et 270 λ mμ. L'expérience montre que toute modification fonctionnelle agit profondément sur l'ensemble des bandes, comme on peut l'observer en comparant le benzène à l'aniline.

Le spectre d'absorption ultra-violet de l'aniline présente trois parties essentielles : (Thèse D. Kidwany p. 61) la bande dans l'U.V. lointain descend rapidement sur 216 où elle présente un minimum qui la sépare d'une absorption plus faible s'étendant de 216 à 262 avec maximum vers 236 sans structure fine nette. Le minimum de l'absorption à 262 sépare une troisième bande avec maximum vers 275 et qui termine la courbe en chute rapide à 300 ; cette bande possède une structure fine d'au moins dix bandes.

Le spectre de la pyridine descend progressivement à 220 où il présente un minimum qui le sépare d'une absorption plus faible s'étendant de 227 à 255 ; à 256 commence l'apparition des cinq petites bandes précitées. La courbe se termine en chute rapide à 276.

Ceci nous démontre l'influence de la fonction NH dans l'aniline et N dans la pyridine sur l'absorption des rayons ultra-violets.

Nous reproduisons les résultats obtenus pour les différentes concentrations dans les tableaux suivants :

Tableau I. — M/20.000

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux						
1	2.96 10^5	4.301	224						
0.9	2.28 »	4.255							
0.8	2.02 »	4.204							
0.7	1.172 »	4.146				263	265	271	273
0.6	1.50 »	4.079		245	254			272	
0.5	1.264 »	4.000	225						
0.45	1.14 »	3.954							
0.40	1.012 »	3.903							
0.35	0.884 »	3.845							
0.30	0.760 »	3.778							
0.25	0.632 »	3.700							
0.20	0.506 »	3.602							
0.15	0.380 »	3.477							
0.10	0.250 »	3.301							

Tableau II. — M/10.000

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux						
1	1.26 10^5	4.000	220						
0.9	1.14 »	3.955	221						
0.8	1.01 »	3.915	222						
0.7	0.886 »	3.845							
0.6	0.75 »	3.778							
0.5	0.632 »	3.700							
0.45	0.57 »	3.654							
0.40	0.506 »	3.602							
0.35	0.442 »	3.544	227	258		264	266 5		
0.30	0.380 »	3.477	227	256		260	263		
0.25	0.316 »	3.398				267		270	27
0.20	0.253 »	3.701	225	257	259	263	268	273	
0.15	0.190 »	3.176	229	256					
0.10	0.125 »	3.000	229	255				274	

Tableau III. — M/5.000

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux									
1	0.63 10^5	3.700	228				256		261	268	271,5	273
0.9	0.57 »	3.653	229				254	256	268		270	273
0.8	0.505 »	3.602					254	256	269,5		274	
0.7	0.443 »	3.544		230			251				274	
0.6	0.375 »	3.476	229			249					275	
0.5	0.316 »	3.398	227			247						
0.45	0.285 »	3.352										
0.40	0.253 »	3.301	229			243					275	
0.35	0.221 »	3.243	229			243						
0.30	0.190 »	3.176		231		244					276	
0.25	0.158 »	3.097		230	236							
0.20	0.1265 »	3.000		236							276	
0.15	0.095 »	2.875		230								
0.10	0.0625 »	2.700									276	

Fig 1 PYRIDINE M / 10000

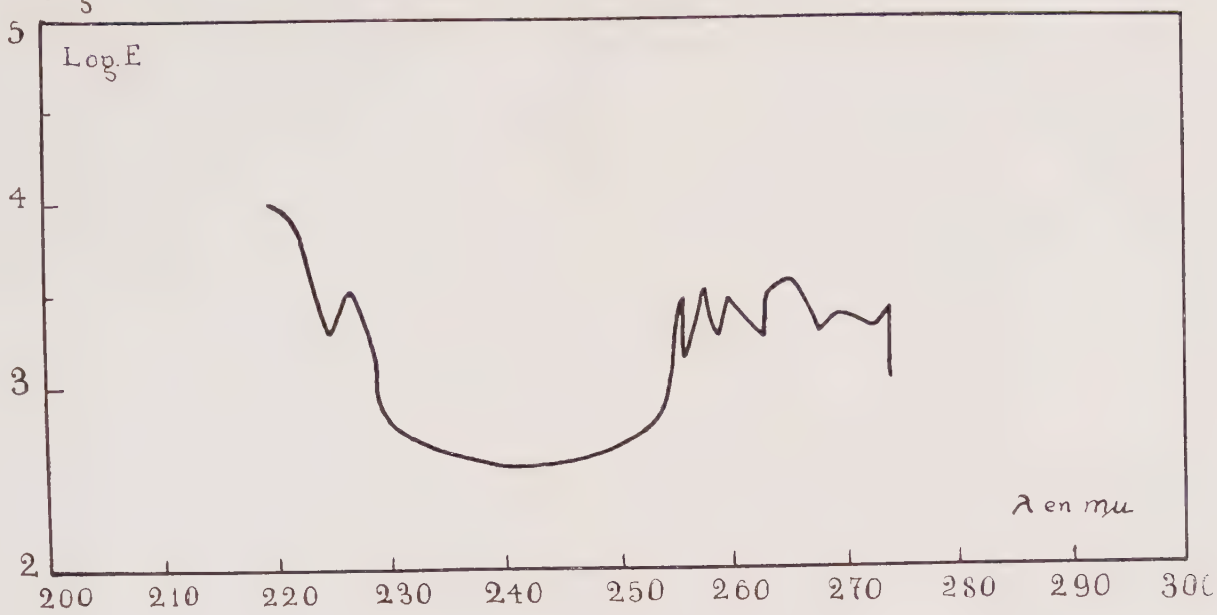


Tableau IV. — M/2.500

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux			
1	0.315 10^5	3.398	220		248.5	274
0.9	0.285 3	3.352	222		248	275
0.8	0.2525 »	3.301	222		245	276
0.7	0.2215 »	3.242	222.5		243	275
0.6	0.1875 »	3.177	222.5		244	276
0.5	0.158 »	3.096			240	
0.45	0.1425 »	3.052		238.5		
0.40	0.1265 »	3.000		238		276
0.35	0 1105 »	2.992		238.5		276
0.30	0.095 »	2.875		238.5		276
0.25	0.079 »	2.796				
0.20	0.06325 »	2.700		231.5		277
0.15	0.0475 »	2.574				277
0.10	0.03125 »	2 398				279

B) Etude de l'influence du PH sur l'absorption

Nous consacrons cette seconde partie à l'étude de l'absorption des rayons ultra-violets par la pyridine en divers degrés de PH.

Il fallait donc laisser fixe l'autre facteur intervenant comme cause de modification de cette absorption : la concentration. Nous avons choisi comme base de notre travail la concentration M/5.000 qui, nous l'avons déjà dit, présente le plus grand nombre de bandes d'absorption.

Cette étude nous a montré que les différentes valeurs du PH jouent un très grand rôle dans les déplacements des bandes d'absorption.

Avant d'entrer dans le détail, n'omettons pas de mentionner que le travail sur le PH acide est particulièrement délicat : sous l'influence de l'ionisation acide, nous pouvons admettre que la pyridine prend la forme ionique suivante :

$$C^5 H^5 N \begin{matrix} \nearrow H \\ \searrow Cl \end{matrix} \rightarrow (C^5 H^5 N Cl) + H+$$

Des bandes d'absorption disparaissent quelquefois. Nous avons alors procédé à plusieurs révisions des photographies et des mesures sur le même PH avant de pouvoir affirmer la réalité du résultat.

De même nous pouvons admettre que la pyridine, sous l'influence de solutions basiques, prend la forme ionique suivante :

$$C^5 H^5 N \begin{cases} H \\ + \end{cases} OH^-$$

Cette ionisation se produit dans beaucoup de corps dont voici un exemple : D. KIDWANY, dans son étude sur l'ecgonine, explique l'ionisation de la manière suivante : les ionisations portant sur le noyau ecgonine entraînent des modifications dans le noyau benzoïque. Sans doute, ce noyau est-il sensible au PH et si une atmosphère d'ions H ou OH à l'entour du noyau C^6H^6 peut en altérer la forme, à plus forte raison sera-t-il sensible à une ionisation bien déterminée créant un champ électrique dans son voisinage le plus immédiat.

En outre KIDWANY, dans son étude des constituants de la benzoylecgonine, explique l'influence des diverses valeurs de PH sur le noyau — et par conséquent sa répercussion sur le spectre d'absorption — de la façon suivante:

Certaines parties de la molécule bien définies étant soumises à une action nouvelle particulière, par exemple une ionisation localisée sur une fonction bien déterminée, il va en résulter dans le spectre d'absorption une certaine modification portant sur des bandes toutes particulières. D'autres parties de la molécule intactes ou insensibles à cet effet donneront une absorption ultra-violette qui restera inchangée en principe.

Pour plus de clarté, nous donnerons nos résultats pour chaque valeur de PH présenté, en tableaux successifs:

M/5.000 Tableau V. — PH 0,8

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux							
1	6.3 10^3	3.700	226	228						
0.9	5.7 »	3.653					269			
0.8	5.05 »	3.602					268		270	
0.7	4.43 »	3.544					267		270	
0.6	3.75 »	3.476					261	267	271.5	
0.5	3.16 »	3.398	226							
0.45	2.85 »	3.352								
0.40	2.53 »	3.301								
0.35	2.21 »	3.243				257				
0.30	1.90 »	3.176			243					
0.25	1.58 »	3.097	228			254			279	
0.20	1.26 »	3.000				253				
0.15	0.95 »	2.875				253				280

M/5.000 Tableau VI. — PH 1,05

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux					
1	6.3 10^3	3.700	225	228		255	278	282
0.9	5.7 »	3.653						
0.8	5.05 »	3.602						
0.7	4.43 »	3.544						
0.6	3.75 »	3.476				252	279	
0.5	3.16 »	3.398						
0.45	2.85 »	3.352						
0.40	2.53 »	3.301	226				279	
0.35	2.21 »	3.243						
0.30	1.90 »	3.176				258		
0.25	1.58 »	3.097						
0.20	1.26 »	3.000	226					
0.15	0.95 »	2.875			245			280

M/5.000 Tableau VII. — PH 2,10

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux							
1	6.3 10^3	3.700	228	250		268				
0.9	5.7 »	3.653				262			271	
0.8	5.05 »	3.602				261	264	265	272	
0.7	4.43 »	3.544	227			260			272	277
0.6	3.75 »	3.476		259					273	275
0.5	3.16 »	3.398		258	259				278	
0.45	2.85 »	3.352		256		260			278	
0.40	2.53 »	3.301		255					278.5	
0.35	2.21 »	3.243								
0.30	1.90 »	3.176		252						
0.25	1.58 »	3.097		252						
0.20	1.26 »	3.000		251						
0.15	0.95 »	2.875							279	

M/5.000 Tableau VIII. — PH 3

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux						
1	6.3 10^3	3.700	226		255		278		
0.9	5.7 »	3.653			253		279		
0.8	5.05 »	3.602	225		251				
0.7	4.43 »	3.544	225	248					
0.6	3.75 »	3.476	226	246				280	
0.5	3.16 »	3.398		245					
0.45	2.85 »	3.352		240					
0.40	2.53 »	3.301	226	242		263			
0.35	2.21 »	3.243	224						
0.30	1.90 »	3.176						287	
0.25	1.58 »	3.097						287	
0.20	1.26 »	3.000							
0.15	0.95 »	2.875							295

M/5.000 Tableau IX. — PH 4,70

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux			
1	6.3 10^3	3.700	243	251	279	
0.9	5.7 3	3.653				
0.8	5.05 »	3.602				
0.7	4.43 »	3.544				
0.6	3.75 »	3.476				
0.5	3.16 »	3.398				
0.45	2.85 »	3.352				
0.40	2.53 »	3.301				280
0.35	2.21 »	3.243				
0.30	1.90 »	3.176				
0.25	1.58 »	3.097				
0.20	1.26 »	3.000				
0.15	0.95 »	2.875				

M/5.000 Tableau X. — PH 6

Col.	K	Log ε		Longueur d'onde des noirs photographiques égaux										
1	6.3 10^3	3.700		231				262	264	268	271	276	278	
0.9	5.7 »	3.653		230		255	256,5	261	263	268	271	275	278	
0.8	5.05 »	3.602		231		255	258	261			273	275		280
0.7	4.43 »	3.544				253								
0.6	3.75 »	3.476		230	249	235								281
0.5	3.16 »	3.398			244									281
0.45	2.85 »	3.352												
0.40	2.53 »	3.301												
0.35	2.21 »	3.243												
0.30	1.90 »	3.176	228											284
0.25	1 58 »	3.097												
0.20	1.26 »	3.000												
0.15	0.95 »	2.875	229											285

M/5.000 Tableau XI. — PH 8

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux												
1	6.3 10^3	3.700													
0.9	5.7 »	3.653													
0.8	5.05 »	3.602	228						261	263	268	271	277	278	
0.7	4.43 »	3.544		230		256			261	263,5	268	272	275	279	
0.6	3.75 »	3.476		230		255	256,5	257,5	261	264	266,9	272	276		280
0.5	3.16 »	3.398		230		255	256,5		261	265	267	273	275	279	
0.45	2.85 »	3.352	228	235		250						279			
0.40	2.53 »	3.301			240										
0.35	2.21 »	3.243		231											280
0.30	1.90 »	3.176													
0.25	1.58 »	3.097													
0.20	1.26 »	3.000		230											281
0.15	0.95 »	2.875													

M/5.000 Tableau XII. — PH 9

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux											
1	6.3 10^3	3.700	228					261,5	264	267	271	276	279	
0.9	5.7 »	3.653	229			255	256,5	261	265	268	274	275	279	
0.8	5.05 »	3.602		231		255	257,5				275			280
0.7	4.43 »	3.544									274			
0.6	3.75 »	3.476	229			253								280
0.5	3.16 »	3.398		231		250								280
0.45	2.85 »	3.352		230	249									
0.40	2.53 »	3.301		238										
0.35	2.21 »	3.243												
0.30	1.90 »	3.176												
0.25	1.58 »	3.097		230										283
0.20	1.26 »	3.000												
0.15	0.95 »	2.875												

M/5.000 Tableau XIII. — PH 10,60

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux					
1	6.3 10^3	3.700	238		252	279		
0.9	5.7 »	3.653		248				
0.8	5.05 »	3.602						
0.7	4.43 »	3.544						
0.6	3.75 »	3.476						
0.5	3.16 »	3.398						
0.45	2.85 »	3.352						
0.40	2.53 »	3.301					282	
0.35	2.21 »	3.243						
0.30	1.90 »	3.176					283	
0.25	1.58 »	3.097					285	
0.20	1.26 »	3.000					288	
0.15	0.95 »	2.875						290

M/5.000 Tableau XIV. — PH 12

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux												
1	6.3 10^3	3.700	231												
0.9	5.7 »	3.653	233					266			271				
0.8	5.05 »	3.602	233					262	263	268	271	276	278		
0.7	4.43 »	3.544	232					262	264	268	271	276	278		
0.6	3.75 »	3.476	233			255	257	261	264	269	271	276	279		
0.5	3.16 »	3.398	233			256	257	261	263,5	268	272	277		280	
0.45	2.85 »	3.352	233		245	250		261,5	263		274	275		280	
0.40	2.53 »	3.301	233	235	240	255								280	
0.35	2.21 »	3.243													
0.30	1.90 »	3.176												281	
0.25	1.58 »	3.097													
0.20	1.56 »	3 000													
0.15	0.95 »	2.875												284	

En prenant les clichés dans leur ensemble pour les comparer, nous avons trouvé certaines particularités intéressantes aux divers PH.

1° *Liqueur acide.*

Nous avons observé en PH 0,8 de grandes bandes d'absorption entre 265 et 278 et signalons que la limite inférieure se trouve à 279, tandis que la limite supérieure est à 266 λ mμ. En PH 1,05 nous devons constater la disparition totale des petites bandes. Pour PH 2,10 le sommet des bandes se trouve à 256 et 274; la limite inférieure est située vers 279 et la limite supérieure à 225. Nous commençons à voir apparaître en PH 3 des petites bandes très faibles vers 274 qui ne sont pas mesurables à cette concentration. En PH 4,70 le milieu de la bande à 277 est très faible à cette concentration. De petites bandes apparaissent nettement en PH 6 à 273,5, 266, 259,5 ; le milieu des grandes bandes par contre se trouve à 246. Nous avons obtenu l'égalité des teintes à 266 pour col. 1, à 259 et 274 pour col. 8, à 274 pour col. 9.

2° *Liqueur initiale* (solution aqueuse directe).

Des petites bandes très nettes apparaissent à 269, 262 et 255 ; il y a transparence totale à 276 et une large zone de transparence entre 252 et 230 mμ.

3° *Liqueur alcaline.*

Nous distinguons en PH 8 des bandes à 274 et 266 ainsi qu'à 260 mais très faibles en ce dernier point ; le milieu des grandes bandes se trouve à 247. On observe en PH 9 des bandes d'absorption à 274,5, 266 et 259 ; le milieu des grandes bandes est à 247 mμ. Pour PH 10,60 le milieu de la grande bande se trouve à 246. Enfin nous constatons en PH 12 des petites bandes d'absorption à 273,5 et 266 ; le milieu de la grande bande se place à 249 mμ.

Résumons les résultats obtenus dans le graphique suivant :

Fig 2 PYRIDINE M/5000

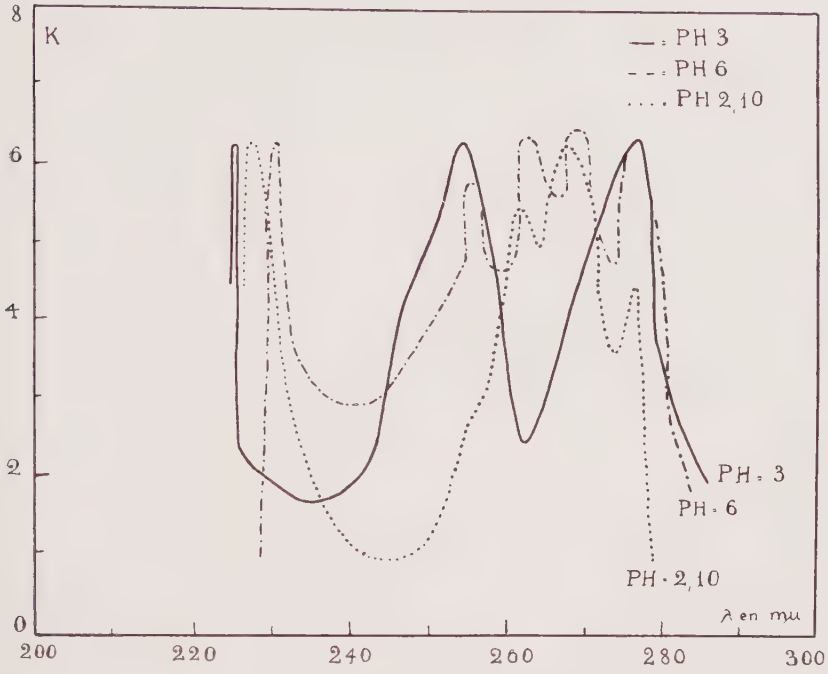
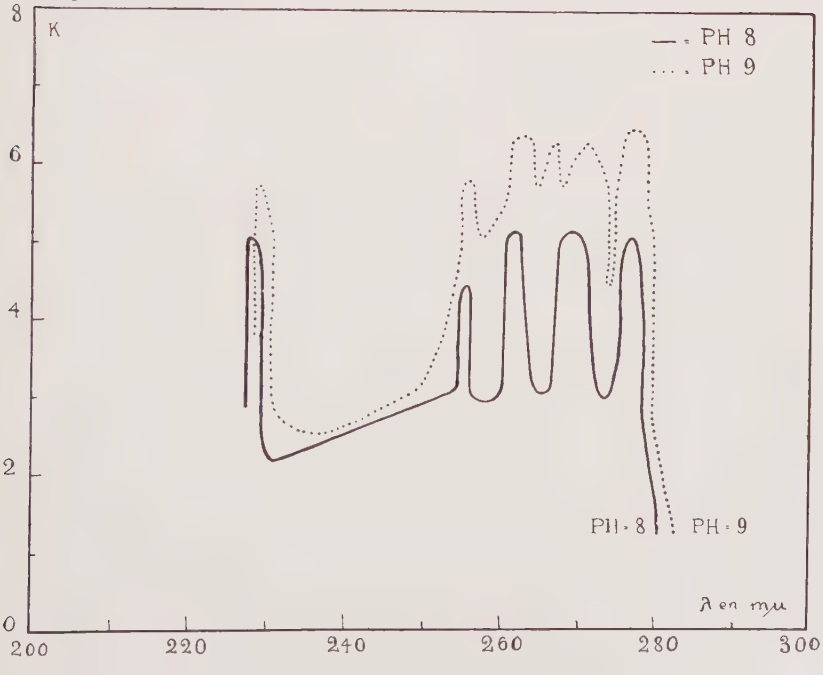


Fig 3 PYRIDINE M/5000



CHAPITRE IV

ETUDE SPECTROGRAPHIQUE DES AUTRES ALCALOIDES A BASE DE PYRIDINE

Après avoir étudié la pyridine, nous avons traité quelques alcaloïdes à base de pyridine pour nous rendre compte quelle sera l'influence du changement de la liaison du noyau pyridique sur l'absorption ultra-violette.

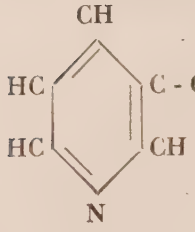
Les études précédentes faites à ce sujet nous montrent que le changement de la liaison du noyau modifie énormément les vibrations de l'ultra-violet. Dans l'étude de notre compatriote KIDWANY, nous en trouvons l'exemple suivant : Le changement qui se produit dans l'absorption ultra-violette de l'acide aminobenzoïque par rapport à l'aniline montre que sous l'influence de la fonction COOH rattachée au noyau, beaucoup de bandes de l'absorption de l'aniline disparaissent complètement dans l'absorption de l'acide aminobenzoïque.

On peut en déduire que lorsqu'on enlève ou que l'on rattache une fonction, il se produit une grande modification dans l'absorption ultra-violette.

Ce principe s'applique aussi à notre étude de l'acide nicotinique. Comme nous le verrons au chapitre suivant, sous l'influence de la fonction acide, des bandes de l'absorption de la pyridine disparaissent dans l'absorption de l'acide nicotinique.

Nous avons examiné à cet effet la pipéridine et la coramine : dans le bulletin de Société Chimique de France (1939) nous avons trouvé une étude du spectre d'absorption dans l'ultra-violet de la nicotine.

I. — Coramine

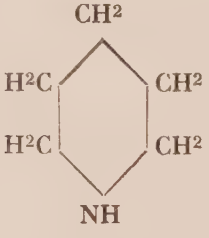


M = 178

La coramine est un liquide huileux, presqu'incolore, bouillant à 180°, très soluble dans l'eau et la plupart des dissolvants organiques. La solution aqueuse de coramine précipite par le tanin. L'addition de soude à ces solutions détermine la séparation du produit.

La coramine est le diéthylamide de l'acide pyridine-carbonique. Nous avons utilisé pour nos recherches une solution de coramine 35 % que nous avons observée dans les concentrations M/100, M/1.000, M/5.000 et M/10.000. Dans toutes ces concentrations, l'absorption était à peu près nulle.

II. — Pipéridine



M = 85

La pipéridine est l'hexahydrure de pyridine. Dans nos recherches sur l'absorption de l'ultra-violet de la pipéridine que nous avons étudié en plusieurs concentrations, nous avons obtenu les résultats suivants :

M/10.000 :	colog.	0,10	absorption à	228
	—	0,30	—	2227,5
	—	1	—	224
M/5.000 :	colog.	0,10	absorption à	237
	—	0,15	—	238
	—	0,40	—	239
	—	1	—	224

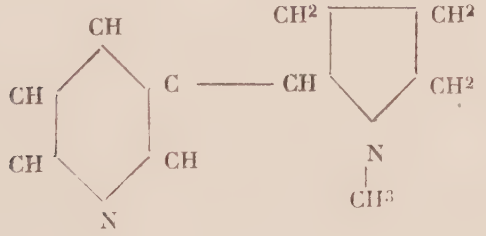
M/2.500 :	colog. 0,10	absorption à	238
	— 0,25	—	238
	— 0,70	—	234
	— 1	—	233,5
M/1.000 :	colog. 0,10	absorption à	245
	— 0,15	—	225
	— 0,25	—	274
	— 0,40	—	245
	— 0,80	—	243
	— 1	—	239

D'après ces résultats, il semble donc que malgré son noyau pyridinique, la pipéridine n'est pas très absorbante aux rayons ultra-violets.

Néanmoins une absorption vers 0,10 est fort possible, c'est-à-dire très lointaine. Malheureusement notre appareil ne peut pas nous signaler une telle absorption.

Avant de nous tourner vers un produit plus intéressant au point de vue absorption, qu'il nous soit permis de signaler que nous avons essayé d'étudier également le *naphtalène*. Malgré tous nos efforts, malgré des essais répétés pour arriver à la dissoudre dans l'eau, nous avons échoué. Or, comme notre travail est consacré exclusivement à l'étude des solutions dans l'eau, nous avons dû laisser le naphtalène de côté.

III. — Nicotine



Nous reproduisons une étude sur le spectre d'absorption dans l'ultra-violet de la nicotine par MM. V. Brustier, F. Caujole et P. Blanc, publiée en 1939 dans le bulletin de la Société Chimique de France :

Le spectre d'absorption de la nicotine a été étudié en 1885 par Hartley, puis par Dobbie et Fox en 1913 et plus tard en 1929 par Lowly et Lloyd.

Hartley indique que la nicotine présente en solution

alcoolique une absorption continue qui, sous une forte épaisseur, commence vers 3.130 U.A. et sous des épaisseurs plus faibles, vers 2.800 U. A.

Dobbie et Fox ont trouvé une bande d'absorption dont le maximum est situé vers 2.600 A° pour une solution N/5.000 sous 56 mm. d'épaisseur.

Lowry et Lloyd ont examiné la nicotine en solution cyclohexanique et en solution aqueuse ; ils signalent l'existence d'une seule bande dont le maximum se trouve, pour la solution aqueuse, à 2.640 U. A. et pour la solution dans le cyclohexane à 2.650 U.A. avec des coefficients d'extinction dont les logarithmes sont 2,49 pour la solution aqueuse et 3,40 pour la solution cyclohexanique.

Brustier, Caujole et Blanc ont repris en 1939 l'étude du spectre dans l'ultra-violet de solutions aqueuses de nicotine N/1.000 et N/5.000. La nicotine utilisée, très pure (nicotine Merk), venait d'être fraîchement distillée sous pression réduite, en atmosphère d'azote.

Pour réaliser une étude quantitative du spectre, ils se sont servis d'une lampe à hydrogène comme source lumineuse et ont pu observer la présence de trois bandes fines pour des épaisseurs variant de 1 à 40 mm. avec une solution M/1.000. Ayant déterminé en différents points les coefficients d'extinction moléculaire, ils établirent les caractéristiques des trois bandes observées; la largeur moyenne de chacune d'elles est de 50 A° environ :

I	Max. = 2.684,8	ε = 4.700	log. ε =	3,67
	Min. = 2,650,7	2.800		3,44
II	Max. = 2.612	ε = 5.020	log. ε =	3,70
	Min. = 2.570	2.900		3,46
III	Max. = 2.543,3	ε = 4,800	log. ε =	3,68
	Min. = 2.325	1.500		3,19

En comparant le spectre ultra-violet de la nicotine à celui de la pyridine au noyau de laquelle se rattache cet alcaloïde, on voit que la nicotine est plus absorbante que la pyridine, sauf au début de l'U.V. ; en outre les trois bandes de la nicotine sont nettement décalées vers l'U.V. par rapport au cinq bandes étroites de la pyridine. La formule de constitution de la nicotine donnée par Pictet non seulement ne permet pas de prévoir ce résultat mais n'explique pas les caractères d'analogie que l'on peut relever entre la position des bandes de la nicotine et celle des trois bandes 2.547, 2.611 et 2.682 du benzène.

Ainsi le spectre ultra-violet de la nicotine fait poser

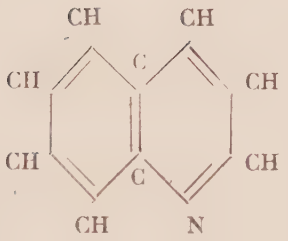
peut-être à nouveau la question de la constitution moléculaire de cet alcaloïde. Quoi qu'il en soit pour le moment, nous retiendrons seulement:

1° Que le spectre de la nicotine présente trois bandes fines qui peuvent servir utilement à son identification ;

2° Que cet alcaloïde étant très absorbant pour l'U.V., on a ainsi un procédé de recherche analytique très sensible.

CHIPTRE V

LA QUINOLEINE



M = 129

Pk = 9,50

A) Généralités

La quinoleïne est un liquide incolore, à odeur désagréable, peu soluble dans l'eau mais soluble dans l'alcool. Son point d'ébullition est à 238°, sa densité est de 1,1081 à 0°.

Avec l'eau elle forme un hydrate de 2 C^9H^7N, 3 H^2O. La quinoleïne est une base qui s'unit aux acides à la façon de l'ammoniaque.

Les sels généralement hygroscopiques cristallisent mal ; ils forment facilement des sels doubles avec des sels métalliques.

Gerhardt a obtenu cet alcaloïde liquide en distillant de la quinine ou de la cinchonine avec une lessive concentrée de potasse. On le rencontre aussi dans le goudron de houille où Rugne l'a découvert en 1843 dans l'huile animale de Dippel.

La quinoleïne que l'on appelle aussi leucol, leucoline, peut être considérée comme résultant de la soudure par deux atomes de carbone communs, d'un hexagone benzènique avec un hexagone pyridine ; c'est une phénépyridine.

On l'obtient synthétiquement par l'action de l'acide sulfurique concentrée (100 P.) sur un mélange de glycérine (120 P.), d'aniline (38 P.) et de nitrobenzène (24 P.), (Skraup).

Propriétés thérapeutiques. — C'est un antiseptique employé contre la diphtérie; sol. à 5 % dans l'alcool à 50° pour le badigeonnage. A l'intérieur elle agirait comme la quinine mais elle est beaucoup plus toxique. On l'a préconisée en inhalations (X à XX gouttes dans 100 gr. d'eau bouillante) contre la coqueluche. Le tartrate de quinoleïne a été préconisé comme antipyrétique aux doses de 1 à 1,50 (dangereux).

Propriétés de la quinoleïne. — La quinoleïne bout sans altération entre 238° et 243° et possède la densité de vapeur 4,519 (calcul 4,458). Son indice de réfraction à 24° est de 1,5597 par la raie A, 1,5687 pour D et 1,6198 pour H. La quinoleïne produit sur le papier des taches grasses qui s'évaporent rapidement. Elle ne se décompose pas au rouge.

Le mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique ne paraît pas l'attaquer; le permanganate donne avec elle deux acides cristallisés dont l'un a été analysé : c'est l'acide monocarboquinoleïque $C^9H^6N,COOH$; son sel de potassium distillé avec de la chaux fournit du pyrrol et d'autres bases (Dewar, Bulletin de la Société Chimique 1872, Tome XVIII, p. 257).

Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte de la quinoleïne dans une atmosphère de chlore, il se forme, après 12 heures, une huile jaune qui se dissout partiellement dans l'eau en laissant insoluble une substance blanche non encore étudiée. (Williams).

Lorsqu'on fond de la quinoleïne avec de la potasse, on observe une coloration vert-bleuâtre qui passe au violet après quelque temps de chauffe ; l'eau détruit immédiatement ces colorations, en même temps qu'il se précipite une substance brune amorphe. (Lubavin, Ann. der Chem. et Pharm., Tome Cl. V, p. 311 ; Bull. Soc. Chim. 1870, Tome XIII, p. 177).

Purification de la quinoleïne. — On purifie la quinoleïne en la dissolvant dans l'alcool et en ajoutant un excès

d'acide sulfurique, de façon à la transformer en sulfate acide. Les cristaux sont lavés à l'alcool jusqu'à ce qu'ils soient incolores, puis décomposés par la soude caustique. Ce procédé donne une quinoleïne parfaitement pure mais on en perd une certaine quantité.

On peut également la laisser en contact pendant quelques jours avec une solution concentrée de bisulfite de sodium qui donne avec elle une combinaison cristallisée décomposable par la chaleur. (Bougart, Monit. Scientif. 1883, P. 490).

B) Etude spectrographique

Nous avons traité différentes concentrations de la quinoleïne ; deux qui ont attiré plus particulièrement notre attention : M/5.000 que nous n'avons pas étudié très à fond car elle ne donne pas beaucoup d'absorption des rayons ultra-violets — et M/10.000 qui nous a donné le plus grand nombre d'absorption ; nous en reproduirons l'étude détaillée.

Comme nous l'avons déjà fait pour la pyridine, nous synthétiserons les résultats en une suite de tableaux : N°s XV, XVI, XVII, XVIII et XIX pour la concentration M/5.000, N°s XX, XXI, XXII, XXIII, XXIV, XXV, XXVI et XXVII pour la concentration M/10.000.

Première Partie

Etude de la concentration M/5.000

M/5.000 — Tableau XV

COL	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux								
1	3.87 10^4	3.700				252		272	310	314	342
0.9	3.48 »	3.653	233	236			267				
0.8	3.10 »	3 602	234				265				
0.7	2.71 »	3.544			242	258					
0.4	1.55 »	3.301			244						
0.2	0.775 »	3 000			248						
0.1	0.39 »	2.700				252					

Nous avons pu constater la présence de petites bandes à 332, 324 et 316 mμ ainsi que d'une grande bande dont le sommet se trouve à 260.

Ensuite nous avons observé cette même concentration en différents PH :

M/5.000 Tableau VI. — PH 1

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux							
1	3.87 10^4	3.700	254				306	350		
0.8	3.10 »	3.602	254				302	356		
0.45	1.74 »	3.352	255			294			363	
0.30	1.16 »	3.176	256		288				363	
0.20	0.775 »	3.000	258	272						380

M/5.000 Tableau XVII — PH 2

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux					
1	3.87 10^4	3.700	256			288	374	383
0.9	3.48 »	3.653	258			286	375	
0.8	3.10 »	3.602	259			284	379	
0.7	2.71 »	3.544	258			284	379	
0.5	1.93 »	3.398	259		272		381	
0.45	1.74 »	3.352		267				
0.40	1.55 »	3.301					380	
0.35	1.35 »	3.243					381	
0.20	0.775 »	3.000					382	

M/5.000 Tableau XVIII — PH 4

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux						
1	3.87 10^4	3.700	256		278		363		
0.9	3.48 »	3.653	256		272		364		
0.8	3.10 »	3.602	256	268			364		
0.7	2.71 »	3.544		265		356		370	
0.6	2.32 »	3.476		262				372	
0.45	1.74 »	3.352						378	
0.30	1.16 »	3.176							380
0.20	0.775 »	3.000							384
0.15	0.58 »	2.875							388

M/5.000 Tableau XIX — PH 5,5

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux								
1	3.87 10^4	3.700	253			280	346				
0 9	3.48 »	3.653	254		278			350			
0.8	3.10 »	3.602	255		270			352			
0 7	2.71 »	3.544	256	266					360		
0.6	2.32 »	3.476		260					362		
0.4	1.55 »	3.301							364		
0.3	1.16 »	3.176							366		
0.2	0.775 »	3.000								370	
0.1	0.39 »	2.700									380

Deuxième Partie

ETUDE DE LA CONCENTRATION M/10.000

Cette seconde partie est consacrée à la quinoleïne en concentration M/10.000 que nous avons déjà citée comme donnant les meilleurs résultats d'absorption ; on remarquera les variations dans l'absorption des rayons ultra-violets sous l'influence des différents PH.

Dans les Tables Annuelles Internationales de Constantes et Données Numériques, Tome VII, 1re partie, nous trouvons la reproduction du résultat d'une étude de H. FISCHER sur la quinoleïne en solution alcoolique : à λ 300 mμ sa courbe monte brusquement de log. ε 1 à log ε 3,75, puis de 320 à 355 se continue en cinq étroites petites bandes successives et à 355 elle descend progressivement jusqu'à λ 400 mμ pour monter rapidement jusqu'à 430 où elle se maintient à la même hauteur pour finir en λ 470 mμ.

Notre étude sur la concentration M/10.000 nous a permis d'établir une courbe qui, de λ 241 mμ à 257, descend assez rapidement puis remonte progressivement jusqu'à 300. Ensuite elle redescend à 313 et se continue en quatre petites bandes successives jusqu'à 326 d'où, en ascension rapide, elle s'élève jusqu'à 338 pour se terminer en chute brusque à λ 342 mμ.

Faisons la comparaison entre la quinoleïne et le naphtalène que P. STEINER et V. HENRI ont observé dans une solution d'hexane. Le naphtalène est extrêmement absorbant des rayons ultra-violets. Sa courbe monte progressivement de 305 à 320 où, jusqu'à 345, l'on constate la présence de huit étroites petites bandes ; ensuite la courbe s'élève brus-

quement, toujours en 345, pour se continuer en dix étroites petites bandes jusqu'à 390 d'où elle descend lentement à 425 ; enfin après être remontée assez rapidement jusqu'à 455 elle finit en pente douce.

Il existe donc une différence sensible entre l'absorption de la quinoleïne et celle du naphtalène. Immédiatement la question se pose de savoir à quoi est dû cette différence. Il sera aisé de reconnaître que la fonction N qui se rattache au noyau de la quinoleïne et qui manque au noyau du naphtalène en est la cause. En rattachant N au noyau, la plupart des bandes signalées dans l'absorption du naphtalène disparaissent pour la quinoleïne : il n'en reste que quatre étroites petites bandes qui se placent entre 313 et 326 mμ.

Dans le même ouvrage, H. Fischer présente également une étude sur l'absorption des rayons ultra-violets du sulfate de quinine dans l'eau. Sa courbe monte de 270 à 280 puis descend brusquement jusqu'à 325 pour se relever progressivement jusqu'à 360 ; ensuite la courbe descend lentement jusqu'à 390, remonte à 410 où elle se maintient à la même hauteur jusqu'à λ 480 mμ.

En comparant d'autre part la quinoleïne en concentration M/10.000 à la pyridine en sa concentration la plus favorable à l'absorption, soit M/5.000 où nous avons trouvé trois petites bandes à 269, 262 et 255, on remarquera que l'absorption de la pyridine va plus loin que celle de la quinoleïne ; notre travail fait nettement ressortir cette différence (cf. chap. III).

Pour éclaircir la réaction des différents PH c'est-à-dire montrer l'influence du changement des valeurs de PH dans l'absorption de la quinoleïne, nous avons portée cette concentration M/10.000 sur plusieurs PH acides et alcalins.

Nous avons commencé par PH 1 qui nous a donné une bande d'absorption très faible à 332 vers col. 1 max. et col. 9 min. PH 2 nous a donné une bande très faible à 306 vers col. 9 max. Dans notre étude sur PH 8,10 nous avons constaté trois petites bandes à 310, 312 et 322 ; les côtés des bandes se trouvent entre 310 et 314, 319 et 322, 326 et 331, 336 et 344. Nous avons obtenu l'égalité des teintes à 318. En PH 10 enfin, nous remarquons la présence de bandes étroites sur 318, 322 et 330 mμ.

Groupons le résultat de nos recherches dans les tableaux suivants:

M/10.000 Tableau XXI — PH 1

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux		
1	7.74 10^4	4.000		252	332
0.9	6.96 »	3.955	252	320	342
0.8	6.20 »	3.915	253	317	345
0.7	5.42 »	3.845			
0.6	4.64 »	3.778	253	310	343
0.5	3.86 »	3.700			
0.45	3.48 »	3.654	253	297	352
0.40	3.10 »	3.602			
0.35	2.70 »	3.544	254	291	356
0.30	2.32 »	3.477	254	288	360
0.25	1.94 »	3.398	257	280	370
0.20	1.55 »	3.301	255	274	
0.15	1.16 »	3.176			380
0.10	0.78 »	3.000			380

M/10.000 Tableau XXII — PH 2

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux		
1	7.74 10^4	4.000	254	310	352
0.9	6.96 »	3.955	255	310	356
0.8	6.20 »	3.915	256	302	358
0.7	5.42 »	3.845			
0.6	4.64 »	3.778	257	298	362
0.5	3.86 »	3.700			
0.45	3.48 »	3.654			
0.40	3.10 »	3.602	259	285	364
0.35	2.70 »	3.544			
0.30	2.32 »	3.477	262	278	370
0.25	1.94 »	3.398	266		382
0.20	1.55 »	3.301			
0.15	1.16 »	3.176			
0.10	0.78 »	3.000	384		

M/10.000 Tableau XXIII — PH 3,25

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux			
1	7.74 10^4	4.000	252	330	338	344
0.9	6.96 »	3.955	252	324	336	
0.8	6.20 »	3.915				
0.7	5.42 »	3.845	253	318	345	
0.6	4.64 »	3.778				
0.5	3.86 »	3.700	254	307	351	
0.45	3.48 »	3.654				
0.40	3.10 »	3.602	254	354		
0.35	2.70 »	3.544				
0.30	2.32 »	3.477	256	297	360	
0.25	1.94 »	3.398				
0.20	1.55 »	3.301	257	290	364	
0.15	1.16 »	3.176	272	270		
0.10	0.78 »	3.000		318		

M/10.000 Tableau XXIV — PH 5,20

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux		
1	7.74 10^4	4.000	253	314	348
0.9	6.96 »	3.955			
0.8	6.20 »	3.915	254	310	350
0.7	5.42 »	3.845			
0.6	4.64 »	3.778			
0.5	3.86 »	3.700	256	285	356
0.45	3.48 »	3.654			
0.40	3.10 »	3.602	256	280	362
0.35	2.70 »	3.544			
0.30	2.32 »	3.477	258	270	364
0.25	1.94 »	3.398	263	268	370
0.20	1.55 »	3.301			
0.15	1.16 »	3.176			
0.10	0.78 »	3.000			374

M/10.000 Tableau XXV — PH 8,10

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux					
1	7.74 10^4	4.000						
0.9	6.96 »	3.955						
0.8	6.20 »	3.915						
0.7	5.42 »	3.845	338					
0.6	4.64 »	3.778						
0.5	3.86 »	3.700	241	295	304			
0.45	3.48 »	3.654	318	319	320	323		
0.40	3.10 »	3.602	342	279	313	322	326	
0.35	2.70 »	3.544	312	315	341			
0.30	2.32 »	3.477	244	274	313			
0.25	1.94 »	3.398	257					
0.20	1.55 »	3.301						
0.15	1.16 »	3.176						
0.10	0.78 »	3.000						342

M/10.000 Tableau XXV — PH 10

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux					
1	7.74 10^4	4.000						
0.9	6.96 »	3.955						
0.8	6.20 »	3.915	274	306				
0.7	5.42 »	3.845	269	314	319	324	338	342
0.6	4.64 »	3.778	318					
0.5	3.86 »	3.700	254	326	334	342		
0.45	3.48 »	3.654	335					
0.40	3.10 »	3.602						
0.35	2.70 »	3.544						
0.30	2.32 »	3.477	342					
0.25	1.94 »	3.398						
0.20	1.55 »	3.301						
0.15	1.16 »	3.176						
0.10	0.78 »	3.000	343					

M/10.000 Tableau XXVII — PH 12

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux					
1	7 74 10^4	4.000						
0 9	6.96 »	3.955						
0.8	6.20 »	3.915	322	338				
0.7	5.42 »	3.845	314	316	320	324	338	341
0.6	4.64 »	3.778						
0.5	3.86 »	3.700	274	312	317	342		
0.45	3.48 »	3.654						
0.40	3.10 »	3.602	271	313	317	342		
0.35	2.70 »	3.544						
0.30	2.32 »	3.477	250					
5.25	1.94 »	3.398						
0.20	1.50 »	3.301						
0.15	1.16 »	3 176						
0.10	0.78 »	3.000						

Dans notre étude des différents PH, nous avons observé un phénomène s'appliquant exclusivement à la quinoléïne.

Ce phénomène que nous pouvons annoncer comme nouveau dans l'observation de l'absorption des rayons ultraviolets se caractérise de la façon suivante : *Les bandes d'absorption disparaissent complètement dans les PH acides et commencent à reparaître à partir de PH 8, c'est-à-dire dans les PH alcalins.*

Fig 4 QUINOLEINE M /10.000

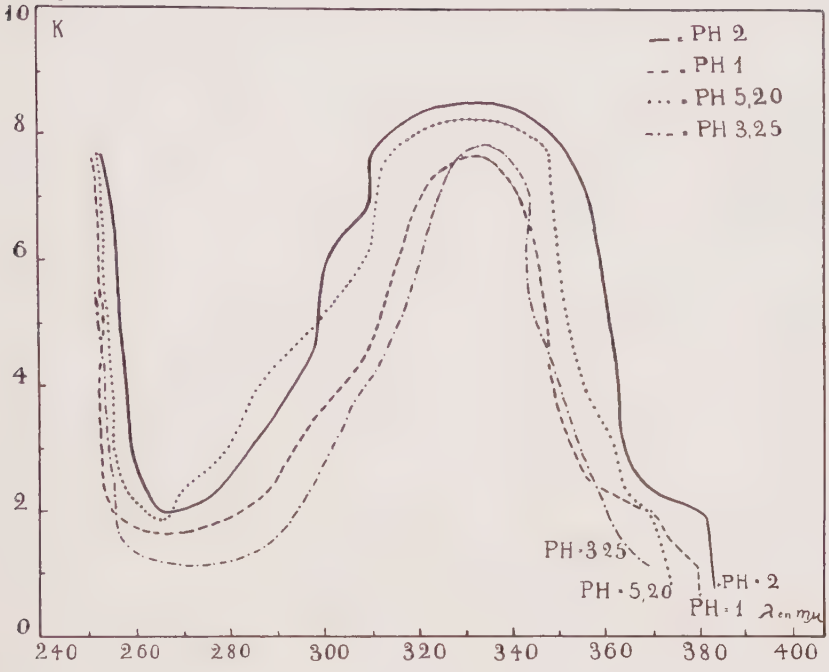
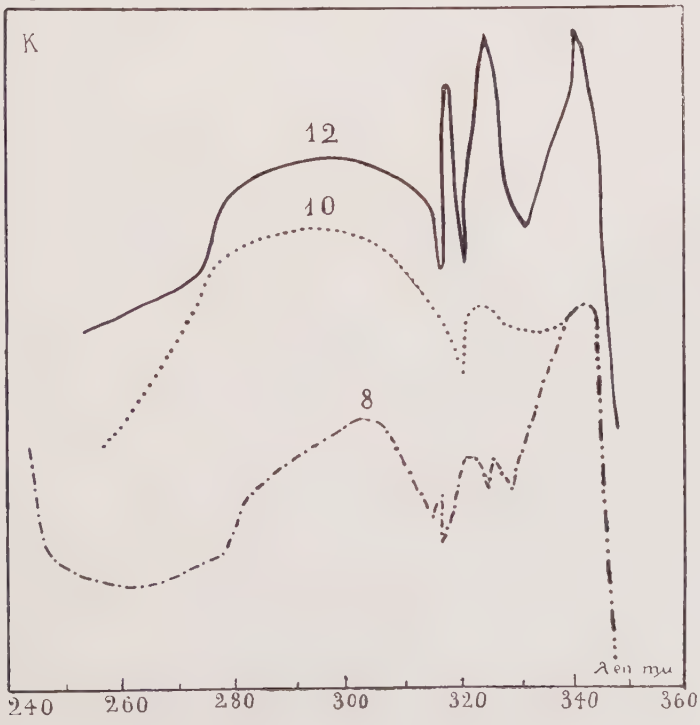


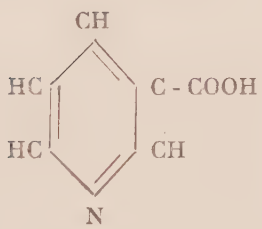
Fig. 5 QUINOLEINE M / 10.000



CHAPITRE VI

ACIDE NICOTINIQUE

A) Généralités



M = 123

L'acide nicotinique ou acide pyridine-monocarbonique est un des composés monosubstitués acides résultant de la fixation d'un groupement COOH à la place d'un atome d'hydrogène de la pyridine. Il contient trois isomètres représentés par la formule ci-dessus.

L'acide nicotinique n'a été que très peu étudié. Pour cette raison, il nous a été impossible de réunir une plus grande documentation à son sujet : il ne figure que très faiblement ou pas du tout dans les ouvrages que nous avons consultés à cet effet.

Elle se présente sous forme de cristaux blancs en forme d'aiguilles, inodores. Sont point de fusion est 231°.

On peut l'obtenir de différentes manières : soit en chassont par la chaleur CO^2 de l'acide quinolinique :

$$C^5H^3N\ (COOH)^2 \longrightarrow C^5H^4N - COOH + CO^2$$

soit en oxydant la nicotine par l'acide nitrique, l'acide chromique ou le permanganate de potasse.

B) Etude spectrographique

H. Fischer était le premier a étudier l'acide nicotinique dans une solution alcoolique. Il signale une courbe d'absorption ultra-violette qui se trouve entre 330 et 440 mμ. Le maximum d'absorption se trouvant à 370. Sa courbe ne présente pas de petites bandes d'absorption dans cette région. (Tables Annuelles Internationales de Constances et Données Numériques, Tome VIII, p. 816).

Ce même sujet a été étudié par Hünecke mais dans une solution aqueuse (0,001 mol.). Il nous signale une courbe d'absorption qui se situe entre 362 et λ 430 m μ avec un maximum d'absorption à 385. (Tables Ann. Constances et Données Num., Tome VII p. 1235 et 1304).

Nous avons divisé notre étude de l'acide nicotinique en deux parties. Dans la première partie, nous l'avons portée sur différentes concentrations : M/1.000, M/2.500, M/5.000 et M/10.000. De ces quatre, la concentration M/5.000 ressortait nettement comme étant la meilleure, c'est-à-dire celle qui donne le plus grand nombre de bandes d'absorption dans l'ultra-violet moyen.

En second lieu, nous avons porté cette concentration M/5.000 sur plusieurs valeurs de PH acides et alcalins pour nous permettre de distinguer l'effet produit par le changement du PH sur la vibration ultra-violette.

Notre travail nous a permis d'établir une courbe d'absorption qui descend lentement de 236 jusqu'à λ 254 mμ, puis la courbe se redresse progressivement jusqu'à 268 et ensuite elle se continue en trois petites bandes d'absorption successives entre 270 et 294. On peut désigner exactement l'emplacement de ces trois petites bandes : la première se trouve à 270, la deuxième à 277 et la troisième à 285. Enfin la courbe se termineen chute rapideà 294 mu.

Comparons la pyridine et l'acide nicotinique pour voir quel changement se produira dans l'absorption des rayons ultra-violets lorsque le groupement COOH (acide nicotinique) se fixera à la place d'un atome d'H (pyridine).

Nous rappelons à cette occasion que nous avions obtenu dans notre étude de la pyridine cinq petites bandes situées entre 257 et λ 284 mμ. Sous l'influence de la fonction COOH acide, ces cinq bandes de la pyridine sont réduites à trois pour l'acide nicotinique.

Ceci nous permet de déduire que la fonction acide COOH qui se rattache au noyau pyridinique change sensiblement les vibrations ultra-violettes.

Le même changement a été observé dans une étude faite à ce sujet par Kidwany de l'aniline à l'acide meta-

aminobenzoïque. A la lumière des comparaisons faites entre ces deux matières, l'on constate que beaucoup de petites bandes d'absorption de l'aniline disparaissent complètement dans l'absorption de l'acide meta-aminobenzoïque. Cette disparition est due certainement à la fonction COOH se rattachant à l'aniline.

Comparons également l'acide méta-aminobenzoïque et l'acide nicotinique; nous nous rappelons que l'ordre des liaisons de ces deux acides est le même mais il y a fixation de deux atomes d'H en plus dans l'acide méta-aminobenzoïque que dans l'acide nicotinique. KIDWANY, dans son étude de l'acide méta-aminobenzoïque a établi une courbe qui s'étend entre 235 et λ 380 m μ. Il signale notamment que l'absorption se trouve être sensiblement uniformisée, contrairement à l'absorption de l'acide nicotinique dont le tracé est bien plus accidenté. De plus la courbe de l'acide méta-aminobenzoïque accuse la présence de sept étroites petites bandes d'absorption très espacées, tandis que pour l'acide nicotinique nous n'avons obtenu que trois petites bandes d'absorpton successives.

Dans la seconde partie de notre étude se rapportant à certaines valeurs de PH nous avons pu faire au cours de notre travail différentes constatations.

En PH 2 nous avons remarqué des petites bandes d'absorption à 284, 274 et λ 267 m μ tandis qu'en PH 3 nous avons pu observer la présence de petites bandes à 282, 274, 267 et 250 mμ.

Nous groupons les résultats obtenus dans les tableaux suivants puis nous en reproduirons les courbes d'absorption.

M/5.000 Tableau XXVIII — PH 2

Col	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux				
1	2.46 10^2	3.700	250	263	278	280	284
0.9	2.22 »	3.653	251	263	279		285
0.8	1.97 »	3.602	252	261			285
0.7	1.72 »	3.544	254	260			285
0.6	1.47 »	3.476	258				285
0.5	1.23 »	3.398					
0.45	1.10 »	3.352					
0.40	0.98 »	3.301					
0.35	0.86 »	3.243					
0.30	0.74 »	3.176					287
0.25	0.655 »	3.097					
0.20	0.492 »	3.000					
0.15	0.369 »	2.875					
0.10	0.246 »	2.700					290

M/5.000 Tableau XXIX — PH 3

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux						
1	2.46 10^2	3.700	250	265	268	271	277	280	283
0.9	2.22 »	3.653	251	263					283
0.8	1.97 »	3.602	253	260					284
0.7	1.72 »	3.544	258						285
0.6	1.47 »	3.476							
0.5	1.23 »	3.398							
0.45	1.10 »	3.352							
0.40	0.98 »	3.301							285
0.35	0.86 »	3.243							
0.30	0.74 »	3.176							
0.25	0.655 »	3.097							
0.20	0.492 »	3.000							
0.15	0.369 »	2.875							
0.10	0.246 »	2.700							287

M/5.000 Tableau XXX — PH 4,5

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux				
1	2,46 10^2	3,700	245		277		
0.9	2,22 »	3,653	244,5		275	278	
0.8	1,97 »	3,602	248	267	274	279	
0.7	1,72 »	3,544	248	265	279	282	285
0.6	1,47 »	3,478		252			287
0.5	1,23 »	3,398		255			287
0.45	1,10 »	3,352					288
0.40	0,98 »	3,301					
0.35	0,86 »	3,243					
0.30	0,74 »	3,176					290
0.25	0,655 »	3,097					293
0.20	0,492 »	3,000					
0.15	0,369 »	3,875					
0.10	0,246 »	2,700					293

M/5.000 Tableau XXXI — PH 5,10

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux		
1	2,46 10^2	3,700	238	270	280
0.9	2,22 »	3,653	241	267	279
0.8	1,97 »	3,602			
0.7	1,72 »	3,544	241	262	286
0.6	1,47 »	3,478			
0.5	1,23 »	3,398	255	286	
0.45	1,10 »	3,352			
0.40	0,98 »	3,301			
0.35	0,86 »	3,243		288	
0.30	0,74 »	3,176			
0.25	0,655 »	3,097			
0.20	0,492 »	3,000		290	
0.15	0,369 »	3,875			
0.10	0,246 »	2,700		294	

M/5.000 Tableau XXXII — PH 6

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux								
1	2.46 10^2	3.700	235								
0.9	2.22 »	3.653	238								
0.8	1.97 »	3.602	240	264	266	269					
0.7	1.72 »	3.544	241	263	265	268	272	275	280	283	287
0.6	1.47 »	3 476	241			268			282	287	290
0.5	1.23 »	3.398	247	260						288	
0.45	1.10 »	3.352	253							289	
0.40	0 98 »	3.301								289	
0 35	0.86 »	3 243									
0.30	0.74 »	3.176									290
0.25	0.655 »	3.097									
0.20	0.498 »	3.000									294
0.15	0.369 »	2.875									
0.10	0.246 »	2.700									300

M/5.000 Tableau XXXIII — PH 7,29

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux						
1	2.46 10^2	3.700	236						
0.9	2.22 »	3.653	237	276	278				285
0.8	1.97 »	3.602	238	269	271	276	278	285	
0.7	1.72 »	3.544	239	268	273	275	280	283	286
0.6	1.47 »	3.476	242	268					287
0.5	1.23 »	3.398	253						289
0.45	1.10 »	3.352							
0.40	0.98 »	3.301							289
0.35	0.86 »	3.243							
0.30	0.74 »	3.176							
0.25	0.655 »	3.097							291
0.20	0.498 »	3.000							
0.15	0.269 »	2.875							293
0.10	0.246 »	2.700							

M/5.000 Tableau XXXIV — PH 9

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux					
1	2.46 10^2	3.700	230	236				
0.9	2.22 »	3.653			269	271	277	
0.8	1.97 »	3.602	237		276	280	284	286
0.7	1.72 »	3.544	239	269	278	283	287	
0.6	1.47 »	3.476	241	269	280	283	287	289
0.5	1.23 »	3.398	248	262	264	268		
0.45	1.10 »	3.352	254				288	
0.40	0.98 »	3.301						
0.35	0.86 »	3.243						290
0.30	0.74 »	3.176						
0.25	0.655 »	3.097						290
0.20	0.492 »	3.000						
0.15	0.369 »	2.875						294
0.10	0.246 »	2.700						294

M/5.000 Tableau XXXV — PH 10,50

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux					
1	2.46 10^2	3.700	238	272	277			
0.9	2.22 »	3.653	239	267	272	275	279	285
0.8	1.97 »	3.602	241	267	281	283	287	288
0.7	1.72 »	3.544	241	260		283		290
0.6	1.47 »	3.476	246	259			287	290
0.5	1.23 »	3.398						
0.45	1.10 »	3.352						290
0.40	0.98 »	3.301						
0.35	0.86 »	3.243						
0.30	0.74 »	3.176						290
0.25	0.655 »	3.097						
0.20	0.492 »	3.000						
0.15	0.369 »	2.875						292
0.10	0.246 »	2.700						

M/5.000 Tableau XXXVI — PH 12

Col.	K	Log ε	Longueur d'onde des noirs photographiques égaux				
1	2.46 10^2	3.700	235				
0.9	2.22 »	3.653	236				
0.8	1.97 »	3.602	239	268	272	275	278
0.7	1.72 »	3.544	240	267	280	283	287
0.6	1.47 »	3.476	245	260	285	288	
0.5	1.23 »	3.398					
0.45	1.10 »	3.352					
0.40	0.98 »	3.301					289
0.35	0.86 »	3.243					
0.30	0.74 »	3.176					
0.25	0.655 »	3.097					
0.20	0.492 »	3.000					295
0.15	0.369 »	2.875					
0.10	0.246 »	2.700					

Fig 6 ACIDE NICOTINIQUE M/5000

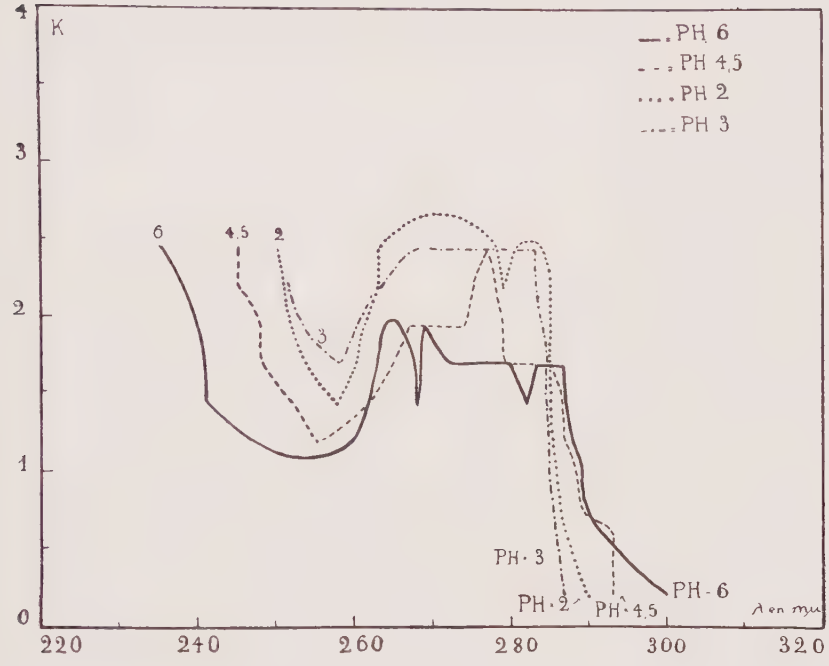
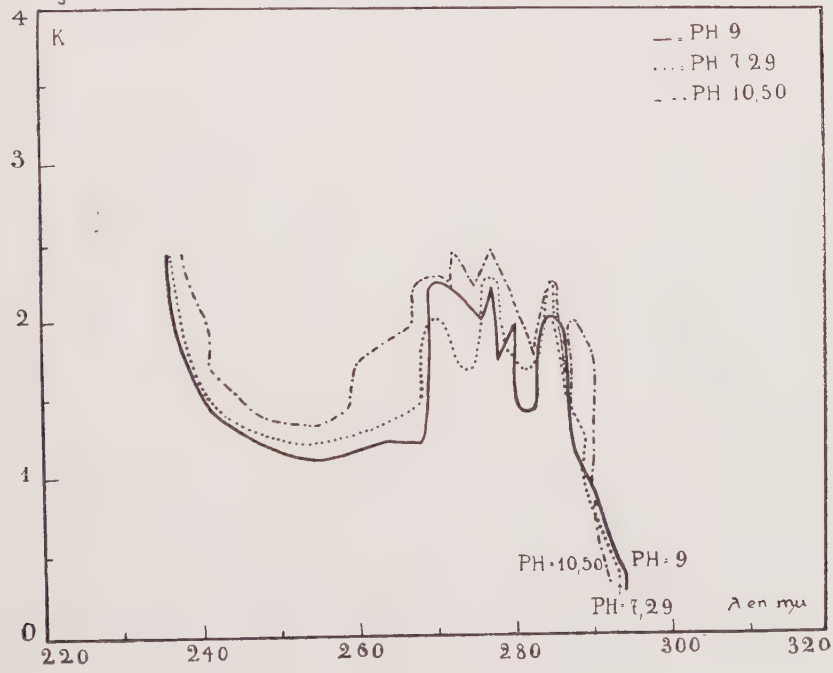


Fig 7 ACIDE NICOTINIQUE M/5000



CONCLUSIONS

L'étude que nous avons faite ici portant sur la pyridine, l'acide nicotinique et la quinoleïne vient à la suite des travaux exécutés l'année dernière par Doss Kidwany sur les dérivés du benzène : acide benzoïque et aniline puis acide amino-benzoïque, phénol et orthoforme, etc...

Nous avons étudiés dans l'ultra-violet moyen les bandes d'absorption susindiquées en portant en particulier notre attention sur les bandes qu'on observe dans des intervalles étroits de longueurs d'onde et qui changent de place et de forme d'après l'état ionique de la molécule.

La pyridine et la quinoleïne sont toutes deux des bases assez fortes. La quinoleïne est un peu plus fortement basique que la pyridine.

Voici à titre de comparaison le Pk de ces substances par rapport à celui de l'aniline :

aniline	9,6	
quinoleïne	9,5	d'après Kolthoff
pyridine	8,96	

D'après ces chiffres, nous pouvons dire quelles sont les solutions de PH voisins de 11 ou 12 qui contiendront surtout les bases pyridine et quinoleïne non dissociées. Au contraire, les solutions des PH 6 jusqu'à PH 1 contiendront de plus en plus, les chlorhydrates de ces bases auxquels, en vertu de la dissociation, nous attribuons la constitution :

$$C^5H^5N \begin{cases} H \\ Cl \end{cases} \rightleftharpoons C^5H^5N \begin{cases} H \\ + \end{cases} Cl^-$$

$$C^7H^7N \begin{cases} H \\ Cl \end{cases} \rightleftharpoons C^7H^7N \begin{cases} H \\ + \end{cases} +Cl^-$$

En parcourant la suite des figures que nous avons obtenues en analysant les clichés de l'absorption, on ne peut manquer d'être frappé de la grande différence qu'il y a entre les courbes relatives aux solutions fortement acides et les courbes relatives aux solutions fortement alcalines. Nous en tirons une conclusion très importante : que l'absorption ultra-violette est fortement sous la dépendance de l'état d'ionisation de la molécule.

Nous allons porter notre attention d'une part sur *l'ensemble de la courbe* d'absorption ainsi tracée pour l'ultra-violet moyen et d'autre part sur l'emplacement et les modifications que nous avons observées dans la forme des *bandes fines* qui ne se manifestent en général que dans d'étroits intervalles de longueurs d'onde.

A) Courbes considérées dans leur ensemble

La pyridine est au benzène, ce que la quinoleïne est au naphtalène. Pour pouvoir comparer les courbes d'absorption des unes et des autres substances, il faudra les obtenir rigoureusement dans les mêmes conditions. Or si le benzène est soluble dans l'eau son absorption est sensible à l'ionisation comme l'ont montré Vlès et Gex, le naphtalène est totalement insoluble dans l'eau; nous sommes donc bien obligés de comparer les courbes obtenues pour le naphtalène et pour le benzène dans des solutions d'hexane aux courbes que nous avons obtenues de la pyridine et de la quinoleïne dans l'eau. Cette comparaison peut paraître bien osée à première vue. Nous allons voir cependant qu'elle permet des conclusions de très vif intérêt.

La fig 8 représente à main-levée et sans très grand souci de précision l'absorption de la pyridine et du benzène en même temps que l'absorption du naphtalène, de la quinoleïne, base non dissociée et du chlorhydrate de quinoleïne.

Selon la nomenclature employée dans la thèse de Kidwany, nous distinguerons la bande A attribuée aux liaisons extérieures de la molécule et la bande B attribuée aux vibrations propres du noyau. On constate qu'en ce qui concerne le benzène et le naphtalène, ces bandes A sont très nettes alors qu'elles ont entièrement disparu dans le cas de la pyridine et du chlorhydrate de quinoleïne. La bande d'absorption A subsiste encore dans la pyridine et se trouve fortement déplacée dans le cas de la quinoleïne à l'état de base non dissociée.

Des constatations non moins intéressantes sont possibles en ce qui concerne les bandes à structure fine B attri-

buées aux vibrations dans le noyau. C'est ainsi qu'on observe à place de huit bandes du benzène étagées entre 240 à λ 270 mμ, seulement quatre bandes pour la pyridine étagées entre 256 à 278 mμ.

Ceci nous montre que la présence d'azote dans la molécule de la pyridine modifie et peut-être même supprime une partie des vibrations caractéristiques du noyau benzénique. Nous nous efforcerons plus tard de mettre en rapport cette observation avec les fréquences caractéristiques du spectre Raman du benzène comparé à celui de la pyridine.

La comparaison du naphtalène et de la quinoleïne est grandement facilitée par l'étude des variations du spectre d'absorption de la quinoleïne en fonction de PH. Si l'on se rapporte au chap. V et aux fig. 4 et 5, on constate une différence d'allure extraordinaire et tout à fait caractéristique entre le spectre d'absorption de la quinoleïne en solution alcaline où l'on a affaire à la base que nous devons considérer comme non dissociée et les courbes correspondant aux PH acides que nous pouvons considérer comme appartenant au chlorhydrate de quinoleïne ionisé. Aucune trace de structure fine ne peut plus être décelée dans ces dernières courbes; au contraire, lorsqu'il s'agit de la quinoleïne en solution alcaline c'est-à-dire de la base non dissociée, on observe dans les bandes B que nous avons attribuées au noyau, une structure fine comparable dans son aspect et dans sa place sur l'échelle des λ à la structure fine de la bande B du naphtalène en solution dans l'héxane.

Quant à la bande A du noyau non dissocié, on la retrouve mais déplacée vers le rouge de 50 mμ par rapport à la bande A du naphtalène.

Au contraire, en ce qui concerne le chlorhydrate de quinoleïne, dissocié, qui n'a pas de structure fine, nous ne pouvons pas déceler non plus la bande A du naphtalène.

On voit par cet exemple le grand retentissement de la salification et de l'ionisation de la base sur les vibrations propres du noyau dont l'aspect général est entièrement bouleversé.

Une autre constatation s'impose si l'on compare l'absorption de la quinoleïne dans l'alcool étudiée par Fischer, à l'une et à l'autre des bandes d'absorption de la quinoleïne que nous avons découvertes. *La quinoleïne en solution dans l'alcool présente le même spectre d'absorption que la quinoleïne base non dissociée.* Or la quinoleïne de nature basique dissoute dans l'alcool qui est aussi de

nature basique, doit être considérée comme non dissociée. Le spectre d'absorption ultra-violet confirme donc ce point de vue.

B) La pyridine et l'aniline

L'étude de la structure fine de la pyridine en fonction de PH a démontré que si les absorptions sont plus ou moins grandes d'une courbe à l'autre, la place de chaque bande ne varie guère plus de 1 ou 2 mu.

Ceci nous montre que dans les bandes B pourvues de structure fine et que nous attribuons aux vibrations du noyau, leur indépendance relative par rapport au PH nous montre que ces vibrations peuvent être modifiées quant à leur amplitude mais non quant à leur fréquence. Ceci est un résultat très remarquable et qui valait la peine d'être bien mis en évidence.

Il est intéressant de comparer la pyridine — basique par la présence d'un azote contenu dans le noyau, à l'aniline — basique par la présence d'un azote extérieur au noyau.

La bande A dite de liaison, est à 236 mμ dans l'aniline cf 232 et 236,5 dans l'acide benzoïque, 235 mμ dans le phénol); nous trouvons dans la pyridine une bande à 228 mμ. Il est donc permis de penser que cette bande d'absorption n'est pas du tout de même type que celle qui se manifeste dans les dérivés du benzène et dont les fonctions chimiques, acide et basique, sont cependant opposées.

Quant aux bandes de plus grande longueur d'onde présentant une structure fine, il est possible d'en distinguer avec KIDWANY deux catégories différentes. Dans l'acide benzoïque quatre bandes de 254 à 281 mμ dites électro-négatives, dans l'aniline dix bandes de 260 à 300 mμ dites électro-positives, dans l'acide aminobenzoïque cinq bandes de 255 à 270 mμ électro-négatives et dix bandes de 300 à 395 mμ électro-positives. Dans quelle catégorie allons-nous placer les quatre bandes 256 à 278 de la pyridine ? On serait tenté de les placer dans le même groupe que les bandes électro-positives de l'aniline.

L'étude de l'acide nicotinique va nous montrer que cette analogie ne doit être faite qu'avec une certaine circonspection.

C) Acide nicotinique et acide méta-aminobenzoïque

L'acide nicotinique est à l'acide méta-aminobenzoïque ce que la pyridine est à l'aniline. Il est donc très intéressant

de comparer les spectres d'absorption de tous ces corps, sans perdre de vue d'autre part le spectre d'absorption de l'acide benzoïque car on peut dire également que l'acide nicotinique est à l'acide benzoïque ce que la pyridine est au benzène.

L'étude du spectre d'absorption de l'acide nicotinique nous permettra de nous orienter entre ces deux interprétations. Pour faciliter les comparaisons, nous avons représenté schématiquement les bandes d'absorption à leur place dans les divers composés qui nous intéressent (fig. 9).

La bande des liaisons A située à 222 mμ dans la pyridine a complètement disparu dans l'acide nicotinique. Dans aucun cliché nous n'avons pu la retrouver. Nous attribuons ce phénomène à l'influence du groupement COOH auquel correspond, comme maintes déterminations le montrent, une absorption très rapidement croissante du côté de l'ultra-violet lointain. (200 mμ).

Quant aux bandes B, la comparaison de la pyridine avec l'aniline nous permet de constater que les quatre bandes de la pyridine se placent à peu près dans le même endroit mais un peu plus dans l'ultra-violet lointain que les dix bandes de l'aniline.

L'acide nicotinique au contraire manifeste par rapport à l'acide méta-aminobenzoïque un déplacement des bandes vers le rouge.

Si nous comparons maintenant la pyridine au benzène, nous assistons à une simplification de son spectre: quatre bandes au lieu de huit dans le benzène.

En comparant l'acide nicotinique et l'acide benzoïque, nous voyons que les bandes d'absorption, à peu près les mêmes, sont légèrement déplacées vers le rouge comme le sont elles-mêmes celles de la pyridine par rapport au benzène.

Cette comparaison nous montre que l'introduction d'azote dans le noyau cyclique benzénique a pour effet de modifier en la simplifiant l'absorption du noyau initial. Cette simplificaton se poursuit encore dans les mêmes conditions si une fonction acide vient à se greffer sur le noyau.

D'autre part l'existence à côté du noyau benzénique des fonctions acides et basiques des acides aminobenzoïques, produit des modifications des spectres extrêmement importantes que l'on peut exprimer en disant : la présence de fonctions ionisables (basiques et acides) tout près mais à *l'extérieur* du noyau en altère les vibrations propres alors qu'au contraire l'existence d'un azote basique *dans le noyau* accompagné lui-même d'un COOH acide extérieur,

ne modifie que très peu les vibrations du noyau et la simplification du spectre c'est-à-dire la diminution de fréquence est altérée de la même façon par l'introduction d'un COOH extérieur au noyau.

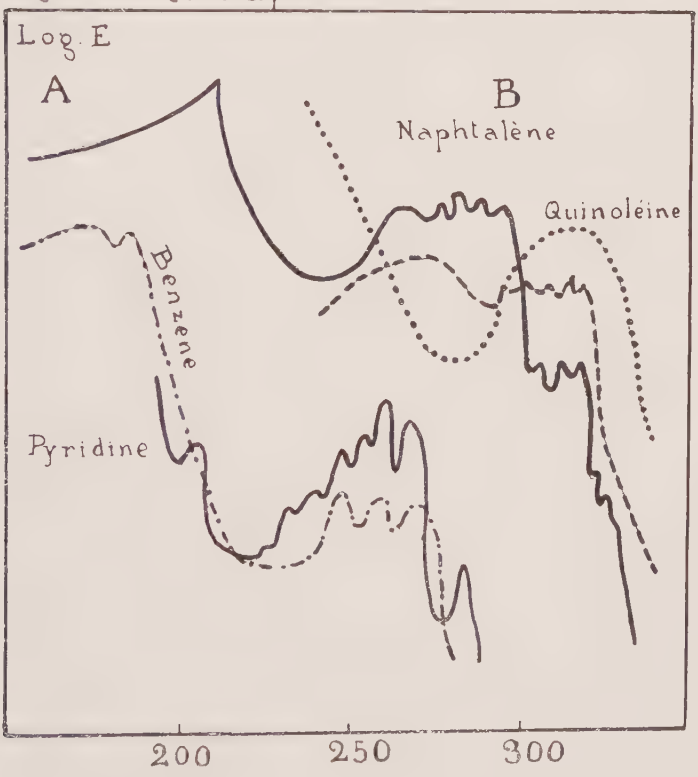
Il y a donc lieu de se demander si comme pour le carbone, *les liaisons de l'azote dans un noyau cyclique ne sont pas de nature toute différente des liaisons d'un azote ne faisant pas partie du noyau cyclique lui-même.*

On peut se proposer de rechercher si l'ionisation de l'aniline possède un mécanisme identique ou différent de l'ionisation de la pyridine.

La recherche par la méthode du PH et de la conductivité présentera certainement des résultats intéressants mais comme ils sont nettement différents du genre de recherches que nous avons entrepris dans cette thèse, nous n'allons pas nous attaquer à ce problème.

Trace schématique de
Pyridine-Quinoléine-Benzène
et Naphtalène

Fig 8



Vu, Strasbourg, le 23 mai 1940.

Le Président du Jury :

C. LAPP.

Vu et approuvé, Strasbourg, le 24 mai 1940.

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,

Le Doyen délégué :

C. LAPP.

Vu et permis d'imprimer :

Clermont-Ferrand, le 25 mai 1940.

Le Recteur de l'Académie, Président du Conseil de l'Université.

Pour le Recteur,

Le Vice-Président du Conseil de l'Université :

A. DANJON.

TABLES DES MATIERES

PAGES

Préface 5
Introduction 7

Chapitre I. — Méthodes expérimentales 9
a) Technique spectrographique 9
1re partie. — Eléments de la recherche . 9
2e partie. — Eléments du résultat 14
b) Mesure du PH 16

Chapitre II. — La pyridine 19
a) Généralités 19
b) Aperçu historique 21
c) Propriétés pharmacodynamiques 21
d) Transformation de la pyridine dans l'organisme 22
e) Propriétés biochimiques 23

Chapitre III. — Etude spectrographique de la pyridine .. 25
a) Etude de l'influence de la concentration sur l'absorption 25
b) Etude de l'influence du PH sur l'absorption. 29

Chapitre IV. — Etude spectrographique des autres alcaloïdes à base de pyridine 37
I. — Coramine 38
II. — Pipéridine 38
III. — Nicotine 39

Chapitre V. — Quinoleïne 43
a) Généralités 43
b) Etude spectrographique 45
1re partie M/5.000 45
2e partie M/10.000 47
Chapitre IV. — Acide nicotinique 53
a) Généralités 53
b) Etude spectrographique 54

Conclusions 61